Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 70
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

Marcel JIROU
Ingénieur Chimiste I. C. S.
Licencié ès Sciences

Ire Thèse :

Contribution à l'Etude des Cétimines acétyléniques

IIme Thèse :

Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 13 octobre 1930 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
STÆHLING, MIGNONAC } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1930

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 77
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

Marcel JIROU
Ingénieur Chimiste I. C. S.
Licencié ès-Sciences

I^re^ Thèse :

Contribution à l'Etude des Cétimines acétyléniques

II^me^ Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 13 octobre 1930 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
STÆHLING, MIGNONAC } Examinateurs.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON, P. TH. MULLER
Professeurs honoraires . H. VILLAT, GIGNOUX, FRECHET

Professeurs :

G. VALIRON . . . . . Analyse supérieure
P. WEISS . . . . . Physique générale
H. OLLIVIER . . . . . Physique générale
L. HACKSPILL . . . . Chimie minérale
H. GAULT . . . . . Chimie organique
E. TOPSENT . . . . . Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD . . . . . Botanique
E. TERROINE . . . . . Physiologie générale
J. de LAPPARENT . . Pétrographie
E. CHATTON . . . . . Biologie générale
R. THIRY . . . . . Mécanique
G. CERF . . . . . Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS . . . . . Géologie et Paléontolcgie
G. RIBAUD . . . . . Physique expérimentale
P. FLAMANT . . . . . Mathématiques générales
E. CORNEC . . . . . Chimie générale
P. de BEAUCHAMP . . . Biologie générale
L. BOUNOURE . . . . . Zoologie
G. FOEX . . . . . Physique générale
H. CHERMEZON . . . Botanique
G. REMPP . . . . . Physique du Globe
R. ROMANN . . . . . Chimie physique et électro-chimie
N. . . . . Astronomie

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

G. FRIEDEL . . . . . Minéralogie
J. LAGARDE . . . . . Botanique
CH. STÆHLING . . . . Chimie appliquée
J. LACOSTE . . . . . Physique du Globe
G. HUGEL . . . . . Chimie du Pétrole
H. WEISS . . . . . Physico Chimie du Pétrole
H. MILLOUX . . . . . Mathématiques
A. ROUSSEL . . . . . Mathématiques générales
P. SOLEILLET . . . . . Physique mathématique
M. FAILLEBIN . . . . . Chimie appliquée
R. BONNET . . . . . Physique biologique
G. MIGNONAC . . . . . Chimie organique

Secrétaire : G. CUVIER.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

et

A MA GRAND' MÈRE

A mon cher Maître

Monsieur G. MIGNONAC

Professeur de Chimie organique à la Faculté
des Sciences de l'Université de Strasbourg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548015_0060

INTRODUCTION

Si nous considérons les cétimines $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C{=}NH$ ces substances sont plus ou moins stables suivant la nature des résidus liés au groupement iminogène. C'est ainsi que la diphénylcétimine $(C^6H^5)^2{=}C{=}NH$ les phénylnaphtylcétimines et les dinaphtylcétimines sont des bases qui peuvent être conservées à l'état libre tandis que la phényléthylcétimine $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C{=}NH$ évolue avec dégagement d'ammoniaque et formation d'un produit de condensation (cétisocétimine).

Nous remarquons que dans les cétimines stables le groupement fonctionnel est lié à des atomes de carbone non porteurs d'hydrogène.

Il nous a paru intéressant de compléter l'étude de ces substances par la préparation des cétimines acétyléniques du type $\begin{matrix}R\text{-}C{\equiv}C\\Ar\end{matrix}\!\!>\!C{=}NH$ dans lesquelles le groupement acétylénique est lié à la fonction par un carbone non porteur d'hydrogène.

Puisque, comme nous venons de le voir, le remplacement des groupes alcoyles « R » par des groupements électronégatifs tels que C^6H^5, $C^{10}H^7$, confère à la molécule une stabilité de plus en plus grande, nous avons pensé que l'introduction d'un groupement non saturé tel que R—C≡C— très fortement électronégatif conduirait à une base également plus stable.

D'autre part, comme l'accumulation de groupements fortement électronégatifs sur le carbone du groupement iminogène, confère à l'hydrogène de ce dernier une très grande mobilité, nous avons pensé que le caractère basique de ces cétimines devait être affaibli dans une forte proportion et nous avons été conduit à nous demander s'il serait possible d'isoler les sels de ces substances.

Le groupement chromophore =C=NH des cétimines est le même que celui que l'on trouve dans les matières

colorantes du type des auramines. Or, on sait que l'introduction d'un groupement non saturé exalte le caractère du chromophore et fait souvent apparaître la coloration; il nous a paru, d'autant plus intéressant d'examiner l'influence d'une triple liaison sur le chromophore=C=NH des imines, que cette influence de la liaison acétylénique sur la coloration a été très peu étudiée.

On voit tout l'intérêt qui s'attachait à l'étude de ces substances au triple point de vue de la structure, de la stabilité, et de la coloration.

Pour aborder l'étude de ces substances nous avons appliqué la méthode générale de synthèse qui consiste à faire réagir les dérivés organomagnésiens sur les nitriles.

Mais ici on pouvait être conduit aux cétimines acétylénique par deux voies différentes que nous avons utilisées successivement: l'action des dérivés organomagnésiens des carbures acétyléniques vrais sur les nitriles et l'action des nitriles acétyléniques sur les dérivés organomagnésiens.

Ce travail se divisera donc tout naturellement en quatre parties :

Dans la première nous ferons l'exposé historique et théorique de la question.

La deuxième partie sera consacrée à la condensation des dérivés organomagnésiens acétyléniques sur le benzonitrile et nous distinguerons :

1° Action du monomagnésien de l'acétylène sur le benzonitrile que nous ferons suivre de la conception que l'on peut se faire d'après nos résultats de la constitution du monomagnésien de l'acétylène.

2° Action du phénylacétylènemagnésium sur le benzonitrile en vue de la préparation de la phényl-phényléthynylcétimine et de ses sels. Nous terminerons cette partie par l'étude des produits de condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine avec les amines primaires.

Nous exposerons dans une troisième partie l'action des dérivés organomagnésiens sur les nitriles acétyléniques et nous tâcherons d'en fixer le mécanisme. Cette partie de notre travail comprendra :

1° L'action des dérivés organomagnésiens sur le nitrile phénylpropiolique.

2° L'action des dérivés organomagnésiens sur le nitrile héxylpropiolique.

Enfin les conclusions auxquelles nous sommes arrivés au cours de ce travail feront l'objet de la quatrième partie.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique de l'Institut de chimie de Strasbourg, sous la direction de Monsieur le professeur G. Mignonac.

C'est lui qui m'a constamment guidé dans ces recherches, ne cessant de me donner les meilleurs et les plus précieux encouragements. Qu'il me soit permis de lui exprimer, ici, mes sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils éclairés qu'il m'a toujours prodigués.

Je tiens à remercier également Monsieur le professeur P.-Th. Muller, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner durant les années passées à l'Institut. En me nommant assistant du chef de travaux de deuxième année, il a largement facilité la continuation de mes études.

Je tiens aussi à exprimer ma très vive gratitude aux Etablissements Kuhlmann dont la générosité m'a permis d'accomplir la fin de ce travail.

PREMIERE PARTIE

PARTIE THEORIQUE

Les dérivés organomagnésiens réagissent sur les nitriles en donnant un complexe azotobromomagnésien le plus souvent cristallisé qui décomposé par l'eau sans précaution spéciale conduit aux cétones:

$$R\text{-}MgX + R_1\text{-}C\equiv N \longrightarrow R_1\text{-}C\begin{cases} R \\ N\text{-}MgX \end{cases} + H^2O \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\rangle C = NH + H^2O \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\rangle C = O + NH^3$$

Cette réaction découverte par M. Blaise (1) a permis à son auteur d'établir une méthode de synthèse des cétones qui, dans la suite devait se montrer d'une extrême fécondité.

MM. Moureu et Mignonac (2), reprenant cette réaction sont parvenus à isoler les imines intermédiaires et ont établi une méthode régulière d'obtention des diarylcétimines et des alkylarylcétimines auxquelles ils ont attribué la constitution suivante :

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\rangle C = NH \qquad\qquad \begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix}\rangle C = NH$$

où { Ar représente un radical aromatique
R représente un radical arylaliphatique

Leur méthode consistait soit à décomposer avec ménagement, à basse température, la combinaison azoto-

(1) C. R. 1901, t. 132, p. 40. — C. R. 1901, t. 133, p. 1217.
(2) C. R. 1913, t. 156, p. 1801.

bromomagnésienne soit à traiter directement celle-ci par des acides anhydres (HCL, acide acétique).

Toute une série de cétimines tant arylaliphatiques qu'aromatiques ont pu être ainsi préparées.

Depuis, au moyen de cette méthode plusieurs auteurs parmi lesquels Tchitchibabine et Koriaguine (1), Bary (2), Bruylants (3), Jaspers (4), Mme Ramart, Lucas et Salmon Legagneur (5), sont venus augmenter la liste des cétimines arylaliphathiques et aromatiques déjà connues.

Les cétimines éthyléniques n'ont pu être obtenues jusqu'à ce jour: la condensation du nitrile vinylacétique ayant conduit Bruylants et Gevaert (6), à une réaction extraordinairement complexe, Kohler (7), d'une part, et Mme Ramart Lucas (8), d'autre part, avec le même α-phénylcinnamonitrile ont obtenu une réaction sur laquelle nous reviendrons dans la suite.

Quant aux cétimines acétyléniques, elles n'ont pas été isolées davantage: les tentatives effectuées dans ce but par Grignard et Perrichon (9), par la méthode au chlorure de cyanogène les ayant conduit directement à la cétone sans qu'ils aient pu en aucun cas isoler la cétimine.

On peut envisager la préparation de ces cétimines acétyléniques de deux façons différentes :

1° par action des dérivés organomagnésiens acétyléniques sur les nitriles.

2° par action des dérivés organomagnésiens sur les nitriles acétyléniques.

Si nous considérons le premier mode de préparation, les dérivés organomagnésiens que l'on peut mettre en oeuvre peuvent être du point de vue de leur constitution divisés en trois groupes: le dimagnésien de l'acéty-

---

(1) Journ. Soc. phys. ch. R. 1913, t. 45, p. 1823.
(2) Bull. Soc. chim. B. 1922, t. 31, p. 397.
(3) Bull. Soc. chim. B. 1923, t. 32, p. 307.
(4) Bull. Soc. Chim. B. 1925, t. 34, p. 182.
(5) Bull. 1928, t. 43, p. 321.
(6) Bull. Soc. chim. B. 1923, t. 32, p. 317.
(7) Am. chem. journal 1906, t. 35, p. 386.
(8) C. R. 1912, t. 155, p. 39.
(9) Thèse de doctorat, Lyon 1926.

lène, le monomagnésien, les dérivés organomagnésiens des carbures acétyléniques vrais:

$$XMg\text{-}C{\equiv}C\text{-}MgX \qquad XMg\text{-}C{\equiv}CH \qquad R\text{-}C{\equiv}CMgX$$

Le dimagnésien de l'acétylène a été préparé pour la première fois par Iotsich (1), par passage d'un lent courant d'acétylène dans une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium ou de phénylmagnésium :

$$HC{\equiv}CH + 2C^2H^5\text{-}MgBr \longrightarrow BrMg\text{-}C{\equiv}C\text{-}MgBr + 2C^2H^6$$

Le monomagnésien fut identifié deux ans plus tard par Oddo (2) dans les produits de réaction résultant du passage prolongé de l'acétylène dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium. Dans la suite Salkind et Rosenfeld (3), ont modifié le mode opératoire employé précédemment en faisant passer le courant d'acétylène dans le bromure de phénylmagnésium au moment de sa formation. Mais les rendements de l'opération restaient assez médiocres et différents auteurs ont même contesté l'existence de ce dérivé monomagnésien.

Récemment, MM. Grignard et Tchéoufaki (4), eurent l'ingénieuse idée d'avoir recours à l'emploi d'une surpression (une demi atmosphère) et obtinrent par cette nouvelle technique le monomagnésien avec de très bons rendements.

Cependant remarquons que celui-ci n'a pas été isolé, mais que son existence a été démontrée par sa condensation avec les halogénures d'alcoyle ou d'aryle, conduisant ainsi ces auteurs à une nouvelle et élégante méthode de préparation des hydrocarbures acétyléniques :

$$BrMg\text{-}C{\equiv}CH + R\text{-}Br \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}CH + MgBr^2$$

Quant aux dérivés organomagnésiens des carbures acétyléniques vrais leur préparation peut être effectuée très aisément par la méthode de Iotsich (5), par double décomposition entre les carbures acétyléniques vrais et les dérivés organométalliques ordinaires :

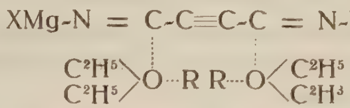
$$R\text{-}C{\equiv}CH + CH^3\text{-}CH^2\text{-}MgBr \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}C\text{-}MgBr + C^2H^6$$

(1) Journal Soc. phys. chim. R. 1902, t. 34, p. 342.
(2) Gaz. chim. ital., t. 34, p. 429, et 1908, t. 38, p. 625.
(3) Ber. 1924, t. 57, p. 1690.
(4) Bull. 1908, t. 43, p. 718 et 731.
(5) Journ. Soc. phys. chim. R. 1902, t. 34, p. 342.

I. — *Action des dérivés organomagnésiens acétyléniques sur les nitriles :*

Par action de l'acétonitrile sur le dimagnésien de l'acétylène MM. Moureu et Mignonac (1) ont obtenu un produit de condensation qui, décomposé par l'eau, a conduit à la régénération de l'acétylène et du nitrile. Presqu'en même temps, MM. Grignard, Bellet et Courtot (2) par application de leur méthode au chlorure de cyanogène à ce même dimagnésien ont obtenu également un produit de condensation qui, par décomposition par l'eau, conduit à la régénération des corps employés.

Le produit de condensation, était-il, un produit d'addition : ce ne semble pas être l'avis de M. le professeur Grignard qui, dans sa conférence faite à la société chimique de France le 25 juin 1926 « sur les récentes acquisitions des méthodes organomagnésiennes » suppose qu'il y aurait condensation régulière :



avec formation d'un système instable qui retrouverait sa stabilité au cours de l'hydrolyse avec régénération de l'acétylène, grâce à la faculté de migration qu'aurait le groupement MgX.

La réaction des organomagnésiens des acétylènes monosubstitués sur les nitriles allait-elle conduire à la réaction générale que nous appelons normale, abstraction faite de la triple liaison, ou à des résultats particuliers.

La comparaison de leurs autres réactions à celles des organomagnésiens ordinaires permet de constater que dans tous les cas étudiés ceux-ci se comportent de la même façon:

Que ce soit par réaction sur les aldéhydes (Brachin) (3), sur les cétones (Iotsich) (4), sur les aldéhydes

---

(1) C. R. 1913, t. 156, p. 1801.
(2) Bull. 1919, t. 12, p. 376.
(3) Bull., t. 25, p. 1163.
(4) Journ. Soc. phys. chim. R. 1902, t. 34, p. 100

chlorées (Iotsich) (1), sur l'orthoformiate d'éthyle (Moureu et Desmots) (2), du chlorure de cyanogène (Grignard, Bellet et Courtot) (3), sur les éthers chloro ou bromoéthyliques (Iotsich), (4), sur les chlorures d'acides (Hess et Wetzien) (5), sur l'éther orthocarbonique (Iotsich) (6), on obtient toujours les alcools secondaires, tertiaires, les alcools secondaires chlorés, les acétals, les nitriles, les éthers oxydes primaires, les alcools secondaires, les orthoéthers, prévus par les réactions des magnésiens ordinaires.

En règle générale dans tous les cas, le processus de ces additions est celui des magnésiens ordinaires, abstraction faite de la triple liaison: chaque fois que l'addition d'un organomagnésien a lieu avec rupture partielle d'une liaison multiple, le radical organique se porte sur l'élément qui manifeste la valence maximum.

II. — *Action des dérivés organomagnésiens sur les nitriles acétyléniques*

La réaction des dérivés organomagnésiens sur les nitriles acétyléniques n'a fait à notre connaissance l'objet d'aucune étude jusqu'à ce jour.

Si l'on considère la formule d'un nitrile acétylénique :

$$\underset{4}{R}\text{-}\underset{3}{C}\equiv\underset{2}{C}\text{-}\underset{1}{C}\equiv N$$

On s'aperçoit que le groupement fonctionnel —C≡N se trouve en conjugaison avec une triple liaison acétylénique, présentant ainsi de grandes analogies avec les systèmes à liaisons conjuguées des cétones éthyléniques et des nitriles éthyléniques :

$$\underset{4}{\text{-}C}\equiv\underset{3}{C}\text{-}\underset{2}{C}=\underset{1}{O} \qquad\qquad \underset{4}{HC}=\underset{3}{CH}\text{-}\underset{2}{C}\equiv\underset{1}{N}$$

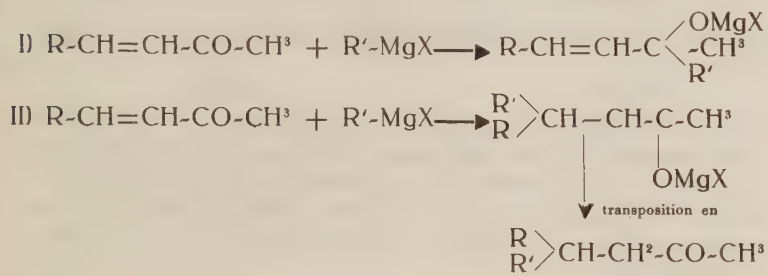
Il est donc intéressant d'examiner comment se comportent ces derniers vis-à-vis des organomagnésiens.

Dans le cas des cétones éthyléniques, après ses remarquables travaux, Kohler en vient à cette conclusion

---

(1) Journ. Soc. phys. chim. R. 1902, t. 34, p. 241.
(2) Bull. 1904, t. 31, p. 1327.
(3) Bull. 1915, t. 17, p. 228.
(4) Journ. Soc. phys. chim. R. 1906, t. 38, p. 920.
(5) Ber. 1921, t. 54, p. 2511.
(6) Journ. Soc. phys. chim. R. 1910, t. 42, p. 1082.

que la fixation des magnésiens conduit à deux réactions indépendantes qui se produisent simultanément, l'une est la réaction normale sur le groupement fonctionnel, l'autre est l'addition du magnésien en 1-4 c'est-à-dire sur les deux atomes extrêmes du système conjugué.



Les travaux de Haller et Bauer (1), de Rupe et Tomi (2), sont venus confirmer les résultats de Kohler.

Cependant dans le cas des nitriles éthyléniques, Kohler (3), signale que la fixation n'a plus lieu en 1-2 mais seulement en 1-4 et 3-4, c'est-à-dire sur les carbones extrêmes du système conjugué et sur la double liaison éthylénique.

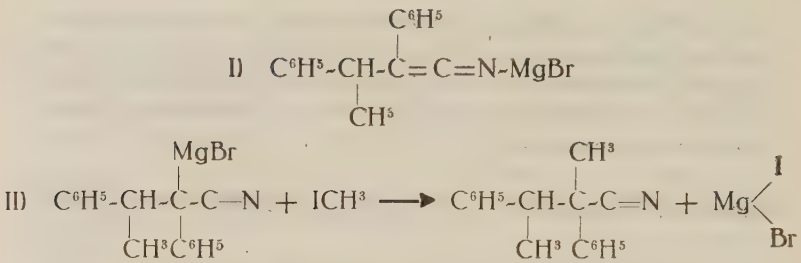
Quoiqu'il soit assez rare d'observer la fixation des magnésiens sur une double liaison carbone-carbone et que de nombreux auteurs parmi lesquels Gilman (4), contestent la possibilité d'addition sur la double liaison, ces résultats ont été cependant confirmés par les travaux de Mme Ramart Lucas (5), sur le même α-phénylcinnamonitrile qui avait déjà servi à Kohler.

Cette chimiste par la fixation de l'iodure de méthylmagnésium sur ce nitrile a obtenu l' α-phényl-β-méthylhydrocinnamonitrile (déjà obtenu par Kohler) qu'elle a hydrolysé et qu'elle a identifié par son acide.

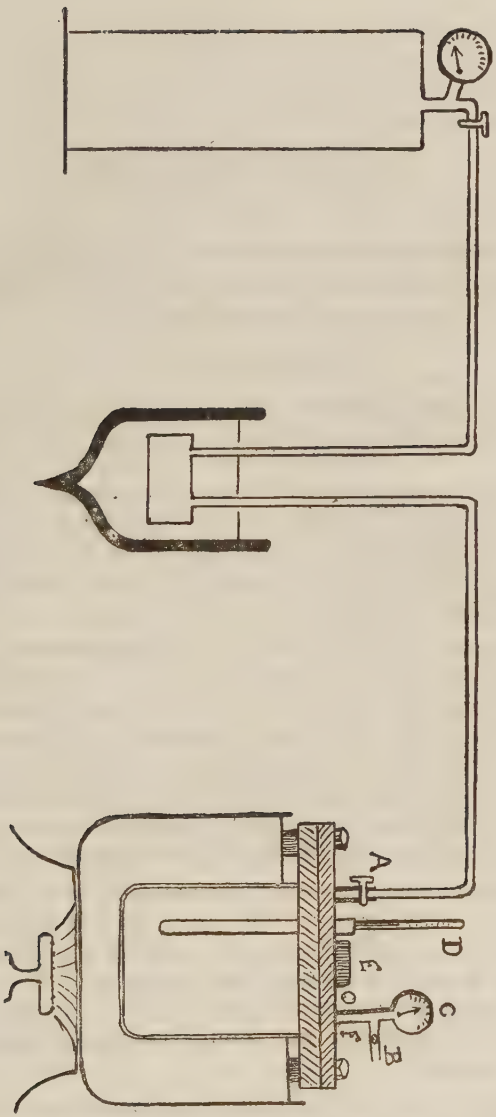
Mais allant plus loin, elle a eu l'idée de faire réagir une molécule d'iodure de méthyle sur la combinaison azotobromomagnésienne obtenue plus haut, et a réussi à identifier l'α-phényl-β-diméthylhydrocinnamonitrile :

---

(1) C. R. 1906, t. 142, p. 971 et 1908, t. 146, p. 717.
(2) Ber. 1914, t. 47, p. 3064.
(3) Am. chem. Journ. 1906, t. 25, p. 386.
(4) Am. chem. Soc. 1923, t. 45, p. 554.
(5) C. R. 1912, t. 155, p. 39.



De sorte qu'une question se pose encore à la suite de ces travaux: le complexe magnésien qui prend naissance répond-t-il à la formule (I) par analogie avec ce que nous avons vu dans le cas des cétones éthyléniques ou à la formule (II) qui explique mieux les résultats de Mme Ramart Lucas.


A
D
C

DEUXIEME PARTIE

CONDENSATION DES DERIVEES ORGANOMAGNESIENS ACETYLENIQUES AVEC LES NITRILES

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DU MONOMAGNESIEN DE L'ACETYLENE AVEC LE BENZONITRILE

Nous avons préparé le monomagnésien de l'acétylène par action de l'acétylène sous pression sur le dimagnésien de l'acétylène et afin de faciliter la réaction du monomagnésien sur le benzonitrile nous avons effectué le chauffage sous pression.

L'appareil est constitué par un petit autoclave sur le couvercle duquel est soudé en « A » un robinet muni d'un ajustage qui permet de le relier par l'intermédiaire d'un tube de laiton et d'un condenseur à la bombe d'acétylène. Le condenseur qui peut être refroidi à très basse température, grâce à l'emploi d'un Dewar rempli d'un mélange d'acétone et de neige carbonique, a pour but d'arrêter l'acétone ou l'humidité provenant de la bombe.

Un deuxième tube en T soudé en « F » sur le couvercle fait communiquer l'intérieur de l'autoclave, d'une part avec un manomètre « C » destiné à contrôler la pression, d'autre part avec un pointeau « B » permettant la purge de l'appareil. En « D » se trouve fixée la gaine du thermomètre qui plonge presque jusqu'au fond de l'autoclave.

Enfin au centre se trouve une ouverture « O » qui permet l'introduction des substances réactionnelles : celle-ci peut être obturée par vissage du boulon « E ». L'appareil peut être chauffé au bain-marie tout en étant soumis à une agitation régulière.

Préparation du monomagnésien de l'acétylène:

Nous avons préparé ce corps d'après les indications de MM. Grignard et Tchéoufaki (1) : par action de l'acétylène sous pression sur le dimagnésien de l'acétylène.

Le dérivé dibromomagnésien est obtenu suivant la méthode de Iotsich par passage d'un lent courant d'acétylène dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium (1/10 molécule).

Nous avons utilisé l'acétylène du commerce que nous avons préalablement purifié avec soin par passage à travers un flacon laveur à sulfate de cuivre, une série de tours à chlorure de calcium puis deux flacons laveurs remplis d'acide sulfurique concentré et enfin à travers un tube rempli d'anhydride phosphorique.

L'acétylène réagit lentement sur la solution de bromure de phénylmagnésium et ce n'est qu'au bout de quelques temps que celle-ci commence à se troubler et à se séparer en deux couches : au fond du ballon le dibromomagnésien sous forme d'une huile visqueuse grisâtre et une couche surnageante incolore constituée par l'éther.

On siphonne le tout dans l'autoclave en maintenant dans celui-ci une atmosphère d'acétylène et en évitant toute rentrée d'air ou d'humidité, puis on ajoute un égal volume de benzène préalablement saturé d'acétylène. Cette dernière substance est destinée à solubiliser le magnésien et à rendre la réaction plus régulière et plus complète. Après avoir purgé l'autoclave de toute trace d'air on y introduit de l'acétylène jusqu'à ce que la pression de ce gaz atteigne 3 kg.

L'autoclave est chauffé au bain-marie de façon à atteindre rapidement la température de 75° à l'intérieur et constamment agité : on constate dès le début du chauffage une augmentation régulière de la pression avec la température. Dès que l'équilibre de température est atteint on n'observe plus que de petites variations de pression correspondant probablement à des variations de saturation du mélange éthéro-benzénique; puis la pression reste constante aussi longtemps que dure l'essai (6 heures).

(1) Thèse de doctorat Lyon 1928.

Condensation avec le benzonitrile:

On laisse refroidir l'appareil sous pression d'acétylène et par l'ouverture « E » on ajoute 1/5 de molécule de benzonitrile, ce qui correspond à deux molécules pour une molécule de dibromomagnésien. On referme l'autoclave après l'avoir soigneusement purgé d'air par un lent courant d'acétylène. Après fermeture du pointeau, on établit dans l'appareil une atmosphère d'acétylène sous une pression de 3 kg.

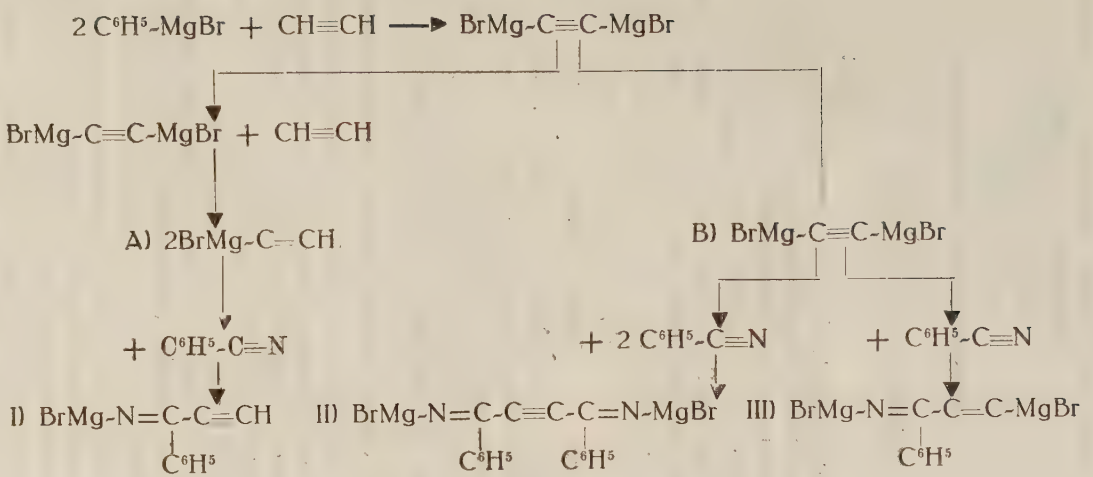
On chauffe à nouveau l'autoclave dans un bain-marie de façon à atteindre 75° à l'intérieur du liquide. On agite continuellement. On observe les mêmes variations de pression que précédemment : augmentation avec la température, petites variations après l'équilibre de température, puis constance pendant toute la durée de l'opération.

Comme le benzonitrile réagit en général très difficilement et très lentement sur les dérivés organomagnésiens, nous avons laissé la réaction se poursuivre pendant 6 heures.

A l'ouverture de l'autoclave on constate la formation d'une poudre rouge brune en suspension dans le mélange éthéro-benzénique. On en prélève une partie que l'on centrifuge, lave plusieurs fois à l'éther anhydre et décante. Pour éviter tout transvasement on dessèche le précipité dans le pot de centrifugation en y faisant le vide pour cela on y adapte un bon bouchon de caoutchouc supportant un tube que l'on relie à la trompe à vide par l'intermédiaire de deux tubes à chlorure de calcium.

Après ce séchage la combinaison azotobromomagnésienne se présente sous forme d'une poudre excessivement fine brun-rouge. On peut envisager pour cette combinaison l'une des trois formules suivantes (I), (II), (III):

Pour en fixer la constitution nous en avons fait l'analyse, notamment les dosages de brome et d'azote:


2 C6H5-MgBr + CH≡CH ⟶ BrMg-C≡C-MgBr
BrMg-C≡C-MgBr + CH≡CH
A) 2BrMg-C≡CH
+ C6H5-C≡N
I) BrMg-N=C-C≡CH
C6H5
B) BrMg-C≡C-MgBr
+ 2 C6H5-C≡N
+ C6H5-C≡N
II) BrMg-N=C-C≡C-C=N-MgBr
C6H5
C6H5
III) BrMg-N=C-C≡C-MgBr
C6H5

Dosage de Brome (Méthode à la chaux)

Substance : 0,9381
BrAg : 1,005
Br% : 45,58

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Subst : 0,0624
Nombre de cc³ de SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 10,1
N% : 3,77

Tenant compte de ce fait qu'au cours des différentes opérations de la préparation ou de l'analyse il y a toujours introduction d'humidité et, par conséquent, formation d'un peu de magnésie, on ne peut espérer des résultats très précis. Cependant ceux que nous avons obtenus montrent très nettement que des 3 combinaisons possibles c'est le dérivé (III) qui correspond à l'analyse :

	(I)	(II)	(III)	trouvé
% Br	34,43	36,4	47,67	45,6
% N	6,02	6,38	4,17	3,7

Ces résultats analytiques sont encore appuyés par le fait que l'on trouve dans les éthers de lavage du magnésien la 1/2 de la quantité de benzonitrile entrée en réaction, ce qui montre qu'une seule molécule de benzonitrile a réagi.

Décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne

La combinaison azotobromomagnésienne séparée comme nous venons de le voir, a été décomposée suivant la technique indiquée par Moureu et Mignonac, c'est-à-dire à basse température par un mélange de glace et chlorure d'ammonium (—15°). Le produit de décomposition est extrait à l'éther. La solution éthérée obtenue est rouge sang: elle dégage abondamment de l'ammoniaque, ce qui permet de supposer qu'elle renferme la cétimine. Cette solution est séchée à plusieurs reprises sur le sulfate de soude anhydre puis évaporée dans le vide : elle abandonne un résidu brun visqueux qu'il a été impossible de distiller ou de faire cristalliser. Cette substance gommeuse est toutefois soluble dans l'éther, et de cette solution éthérée fortement colorée en rouge nous avons réprécipité une substance rouge-brune pulvérulente tandis que la solution surnageante devient presque incolore. Cette poudre jaune brune a été essorée et lavée à l'éther de pétrole.

Ce produit, contrairement à la plupart des cétimines étudiées jusqu'ici, est très stable; les cryoscopies qui ont été pratiquées nous ont montré que l'on avait affaire à un corps fortement polymérisé (M. de l'ordre de 2.500). Ceci est d'ailleurs en accord avec ses propriétés: il ne dégage pas d'ammoniaque, ne s'hydrolyse pas même en tube scellé, enfin ne réagit pas avec l'anhydride acétique.

Soumis tel quel, sans autre purification, à l'analyse il nous a donné les chiffres suivants :

(Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0127
Nombre de cc² de SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 5,2
N°/₀ : 9,54

Combustion

Substance 0,1222 H^2O : 0,0658 CO^2 : 0,3758

% H trouvé : 5,98
% C trouvé : 83,88

qui comparés aux produits de décomposition des 3 combinaisons azotobromagnésiennes possibles :

	II) $HN{=}C(C^6H^5){-}C{\equiv}C{-}C(C^6H^5){=}NH$	I / III	$HN{=}C(C^6H^5){-}CH$	Trouvé
% C	82,75		83,7	83,88
% H	5,17		5,42	5,98
% N	12,06		10,85	10,30

montrent bien que l'on a affaire au produit (III) de décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne obtenue.

Ce produit correspond donc à la cétimine polymérisée suivante :

$$\left(HN{-}C(C^6H^5){-}C{=}CH\right)_n$$

Si nos essais ne nous ont pas permis d'isoler la cétimine, du moins nous ont-ils conduit à des résultats très intéressants pouvant contribuer à fixer le mécanisme de condensation des magnésiens de l'acétylène.

La condensation du dimagnésien de l'acétylène avec le benzonitrile peut en effet être représentée, d'après ce que nous venons de voir, par l'équation suivante :

$$BrMg\text{-}C{\equiv}C\text{-}MgBr + C^6H^5\text{-}C{\equiv}N \longrightarrow BrMg\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}{=}N\text{-}MgBr \qquad (III)$$

Or, on sait que, sous la pression atmosphérique, les réactions auxquelles donne lieu le dimagnésien de l'acétylène conduisent à des dérivés disubstitués: que ce soit avec les cétones ou avec les aldéhydes on obtient toujours les réactions normales de condensation avec les deux groupements magnésiens.

Toutefois Oddo (1) et Iotsich (2) ont réussi à obtenir de petites quantités de dérivés monosubstitués en faisant agir à basse température et dans une atmosphère d'acétylène certaines aldéhydes ou cétones sur le magnésien acétylénique. Dupont (3) qui a personnellement repris ces essais, n'a jamais pu mettre en évidence la formation de dérivés acétyléniques vrais, mais il croit à l'existence d'une certaine quantité de monobromomagnésien de l'acétylène : en effet, quand il fait réagir une aldéhyde ou une cétone, la réaction est accompagnée d'un abondant dégagement d'acétylène qui ne peut guère, d'après lui, s'expliquer par une simple différence de solubilité, mais rend probable la décomposition par échauffement d'un monomagnésien primitivement existant.

Quant aux réactions avec les nitriles (Moureu et Mignonac) et avec le chlorure de cyanogène (Grignard, Bellet et Courtot) elles ont conduit leurs auteurs à penser que les produits de condensation n'étaient autres que ceux qui devaient se produire normalement et qui correspondent aux formules suivantes :

I) $BrMg\text{-}N{=}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}\text{-}C{-}C\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}N\text{-}MgBr$ II) $BrMg\text{-}N{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}\text{-}C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}\text{-}C{=}N\text{-}MgBr$

Or, les observations de Dupont et la comparaison de ce produit (I) obtenu sous la pression atmosphérique avec celui qui nous occupe (III), nous a amenés à conclure que l'acétylène en excès sous pression agit en bloquant l'un des groupements magnésiens avec formation d'un complexe qui ne serait stable que dans les milieux à forte concentration d'acétylène.

---

1) Gaz. chim. ital. 1904, t. 34, p. 429, et t. 38, 1908.
2) Journ. Soc. phys. chim. R. 1906, t. 38, p. 252.
3) Annales de phys. et chim. 1913, 8e série, t. 30, p. 485.

De telle sorte que ce corps, employé dans les conditions de stabilité précitées, ne réagirait que par la fonction magnésienne libre, et pourrait ainsi laisser croire, après hydrolyse, que l'on a réellement obtenu le dérivé monomagnésien de l'acétylène.

Sans aller jusqu'à contester comme certains auteurs la formation possible du monomagnésien, il ne serait pas sans intérêt d'étudier de plus près les combinaisons magnésiennes obtenues par la méthode de MM. Grignard et Tchéoufaki.

CHAPITRE DEUXIEME

CONDENSATION DU PHENYLACETYLENEMAGNESIUM AVEC LE BENZONITRILE

Le phénylacétylènemagnésium est préparé par la méthode de Iotsich (1) par double décomposition entre le bromure d'éthylmagnésium et le phénylacétylène conformément à la réaction suivante :

$$C^2H^5\text{-}MgBr + C^6H^5\text{-}C{\equiv}CH \longrightarrow C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}MgBr + C^2H^6$$

Cette opération s'effectue en ajoutant goutte à goutte à l'ébullition 1/3 de molécule de phénylacétylène dissous dans une égale quantité d'éther, à 1/3 de molécule de bromure d'éthylmagnésium. L'éthane formé se dégage régulièrement et l'ébullition est maintenue jusqu'à ce que tout dégagement ait cessé.

Après refroidissement, le phénylacétylmagnésium se rassemble au fond du ballon sous forme d'une huile à peine colorée en jaune, peu soluble dans l'éther.

On ajoute alors à l'ébullition, par l'entonnoir à brome, 1/3 de molécule de benzonitrile dissous dans une égale quantité d'éther: le phénylacétylènemagnésium qui était presque incolore ne tarde pas à prendre une couleur jaune qui, à mesure que l'on chauffe, s'accentue pour passer au rouge et enfin au brun. Cette réaction étant lente, pour la terminer on chauffe pendant 8 heures.

On laisse refroidir le liquide; celui-ci se sépare en deux couches: la couche inférieure qui est colorée en rouge brun renferme la combinaison azotobromomagnésienne tandis que la couche surnageante est à peine colorée en rouge.

La combinaison azotobromomagnésienne obtenue est alors décomposée avec précaution en vue d'isoler la céti-

(1) Journ. Soc. phys. chim. R. 1902, t. 34, p. 342.

mine selon la technique indiquée par Moureu et Mignonac (1).

Pour cela, elle est versée lentement dans un mélange de glace et de chlorure d'ammonium (—15°) en ayant soin d'agiter. Par extraction à l'éther on obtient une solution rouge sang qui dégage abondamment de l'ammoniaque, mettant ainsi en évidence la production de cétimine.

Cette solution séchée sur le sulfate de soude, évaporée, laisse un résidu visqueux rouge-brun qui, soumis à la distillation sous un vide de 14 mm., a permis de récupérer un peu de phénylacétylène et environ 5 gr. de benzonitrile n'ayant pas réagi.

La condensation du phénylacétylènemagnésium et du benzonitrile s'est donc effectuée avec un rendement sensiblement égal à 85 p. 100.

Le produit visqueux restant n'a pu être distillé sous un vide de 2 mm. D'autre part, des essais de purification de ce corps par cristallisation n'ont conduit à aucun résultat.

Dans l'impossibilité de distiller ce produit ou de le faire cristalliser nous l'avons dissous dans le chloroforme, puis réprécipité par l'éther de pétrole. Il se dépose une poudre ocre pulvérulente qui a été isolée et lavée à l'éther de pétrole. Celle-ci chauffée sur une lame de platine se décompose brusquement en noircissant, manifestant ainsi un caractère commun aux corps possédant la triple liaison acétylénique.

Contrairement aux cétimines déjà étudiées, ce corps ne dégage pas d'ammoniaque et est très stable. De plus, en solution éthérée, il ne donne pas de chlorhydrate par passage d'acide chlorhydrique gazeux et pas d'oxalate par addition de solution éthérée d'acide oxalique anhydre.

Nous avons été conduits à penser que ce produit qui, après sa mise en liberté de la combinaison azotobromomagnésienne possédait les propriétés des cétimines (dégagement d'ammoniaque) avait subi sous l'action du chauffage une modification importante ou une polymérisation.

---

(1) Annales de chimie et physique 1920, t. 13-14, p. 324.

D'ailleurs, la cryoscopie suivante pratiquée sur ce corps ne laisse aucun doute sur cet état de polymérisation :

Cryoscopie dans le benzène

Substance : 0,4041

Benzène : 12,9496

Abaissement de température : 0°,28

M. trouvé : 558,1 (M. imine : 205)

Pour la combustion de ce corps nous avons éprouvé les plus grandes difficultés : il a fallu poursuivre les combustions pendant près de 12 heures pour avoir des chiffres constants pour le carbone :

Combustion

Substance : 0,1403 H^2O : 0,0702 CO^2 : 0,4351

C % trouvé : 84,6 C % calculé : 87,8

H % trouvé : 5,55 H % calculé : 5,36

Microdosage de carbone (Méthode de Nicloux) (10)

1er Essai : 83,5 %

2e Essai : 83,8 %

3e Essai : 84,5 %

Dosage d'Azote (Dumas)

Substance : 0,1669 V^{cc^3} = 10,3 t° : 16°,5 H : 757,4

N % trouvé : 7,16 N % calculé : 6,82

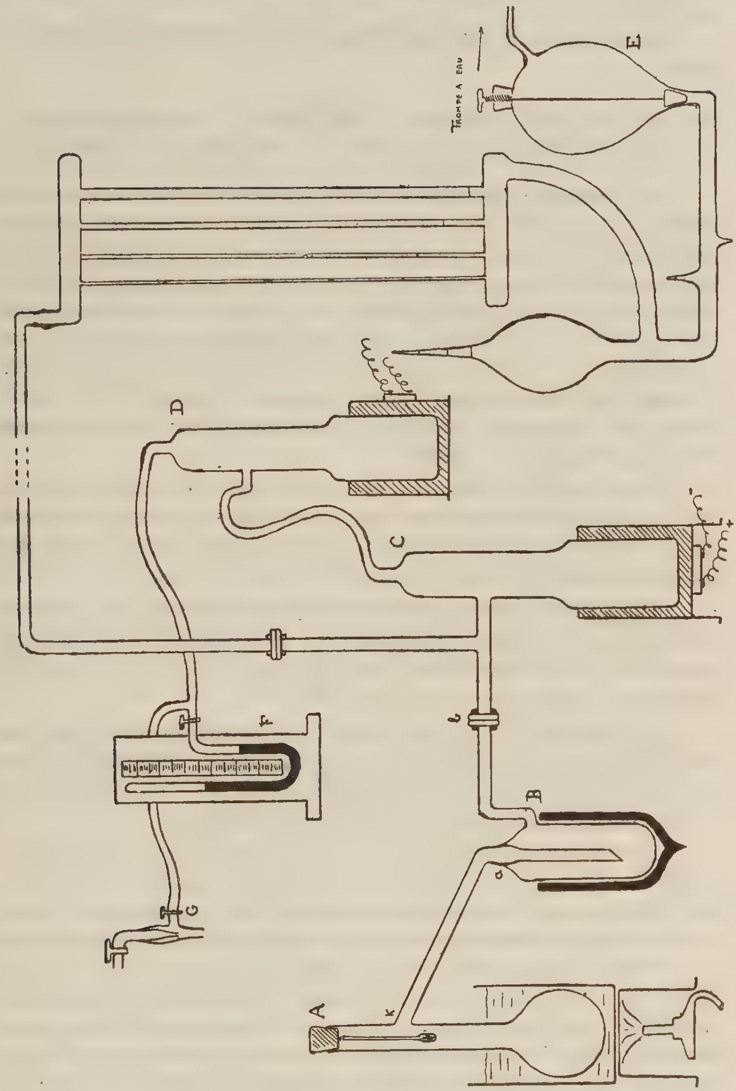
Les dosages de carbone sont un peu faibles, mais, la substance est difficile à brûler, d'autre part elle est difficile à purifier. Ces analyses nous conduisent à penser qu'il s'agit d'un polymère de l'imine:

$$\left(C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}{=}NH\right)^n$$

dont la formule de constitution sera démontrée plus loin.

Toutefois, il n'était pas sans intérêt d'essayer de distiller la substance initiale à température moins élevée sous un vide plus poussé: on pouvait espérer ainsi arri-

(1) Devant les difficultés que nous éprouvions à brûler ce corps, M. le professeur Nicloux a bien voulu contrôler nos résultats par sa méthode si élégante de microdosage de carbone. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre profonde gratitude.


TROMPE A EAU
E
D
C
F
B
G
A

ver à isoler ce produit avant qu'il n'ait subi de polymérisation.

C'est dans ce but que nous avons effectué l'essai suivant.

Distillation du produit de la réaction du phénylacétylènemagnésium sur le benzonitrile sous un vide élevé :

La matière première a été préparée en partant des mêmes quantités de substance que dans l'essai précédent, mais, nous avons apporté quelques petites modifications dans la préparation consistant à remplacer l'éther, après la préparation du phénylacétylènemagnésium, par du benzène. Le phénylacétylènemagnésium est complètement soluble dans ce solvant et on effectue alors, comme précédemment, l'addition goutte à goutte, à l'ébullition, de la quantité calculée de benzonitrile dissous dans une égale partie d'éther.

La condensation se fait beaucoup plus vite si l'on en juge par la coloration qui s'accentue plus rapidement et il suffit de 3 à 4 heures pour que la réaction puisse être considérée comme complètement terminée.

La combinaison azotobromomagnésienne est décomposée comme précédemment et la solution benzénique obtenue, bien desséchée, par passage sur du sulfate de soude est évaporée dans le vide.

Le produit visqueux restant est soumis à la distillation sous un vide de 2 mm. sans dépasser la température de 100°, afin de chasser le phénylacétylène et le benzonitrile qui ne seraient pas entrés en réaction.

Le résidu est introduit dans l'appareil à distiller sous vide élevé: celui-ci se compose d'un ballon à distillation en pyrex muni d'un bouchon rodé «A » portant un petit crochet permettant d'y suspendre un petit thermomètre. La tubulure latérale de ce ballon est large; son extrémité (a) est recourbée et munie d'un rodage pouvant s'adapter sur un flacon « B » interchangeable avec d'autres du même modèle. Celui-ci pouvait au cours de l'opération être refroidi à basse température par l'emploi d'un Dewar rempli d'un mélange d'acétone et de neige carbonique.

Ce condenseur est relié à l'appareil à vide proprement dit par l'intermédiaire d'un joint composé de deux

plateaux de verre rodé réunis par deux colliers en laiton serrés l'un sur l'autre par deux vis d'assemblage; ce joint s'est montré d'une étanchéité parfaite et nous a donné toute satisfaction.

L'appareil à vide comprend une trompe à eau (G) sur le circuit de laquelle est branché un manomètre «F» permettant de contrôler à chaque instant le vide préliminaire obtenu. Une pompe à vapeur de mercure « D » maintient le vide préliminaire de 0 m/m 1, nécessaire au fonctionnement d'une pompe à diffusion « C » en communication d'une part, avec l'appareil à distillation, d'autre part, avec une jauge de Mac Léod (Système Dunoyer) destinée à contrôler le vide obtenu.

Avec cet appareil il nous a été facile d'obtenir un vide de l'ordre de $\frac{1}{10.000}$ m/m mesuré à la jauge.

L'opération est conduite de la façon suivante : le flacon « B » étant refroidi (à —80°) dans le Dewar, on fait le vide dans l'appareil puis on chauffe le ballon à distillation « A » dans un bain d'huile. On s'aperçoit que le vide devient de moins en moins bon à partir de 100° au fur et à mesure que la température s'élève. Il se produit un dégagement gazeux provenant d'une décomposition partielle de la substance.

La température du bain d'huile a été portée jusqu'à 260° sans que l'on ait pu constater la moindre distillation : cependant, on observe la sublimation d'un produit blanc légèrement rose dans le col du ballon.

On ouvre l'appareil : dans le condenseur « B » on a trouvé quelques traces de benzonitrile et de phénylacétylène qui étaient restées englobées dans la substance visqueuse et qui n'avaient pu être en conséquence chassées dans le vide de 2 mm; quant à la substance blanche qui s'est sublimée dans le col du ballon, elle est recueillie et recristallisée dans l'alcool. La substance se présente alors sous la forme de fines aiguilles blanches dont le point de fusion est de 186°,5-187°,5.

Nous avons effectué sur cette substance la cryoscopie et les dosages suivants :

Cryoscopie dans le benzène

Substance : 0,4864
Benzène : 26,6678
Abaissement de température : 0°,30
M. trouvé : 304 M. calculé : 296.

Combustion

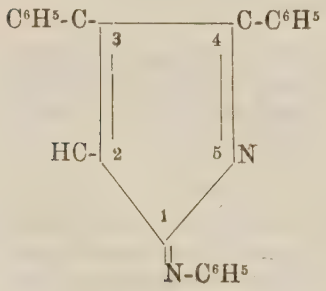
Substance : 0,1603 H^2O : 0,0769 CO^2 : 0,50015
H % trouvé : 5,33 H % calculé : 5,34
C % trouvé : 85,1 C % calculé : 85,26

Microdosage de Carbone (Méthode de Nicloux) (1)
1er Essai : 85,1
2e Essai : 85,7

Dosage d'Azote (Dumas)

Substance : 0,15915 V^{oc^3} : 13,7 t° : 15°,5 H : 749,1
N % trouvé : 9,86 N % calculé : 9,56

qui nous permettent d'affirmer que ce corps est bien le triphénylpyrrazol 1-3-4 fondant à 185°. Quoique certains auteurs aient déjà signalé au cours de la préparation des cétimines la formation de pyrrazol, il nous est assez difficile d'envisager le mécanisme de formation de ce corps, ici.



Nous croyons plutôt que ce corps provient de la décomposition par la chaleur de notre cétimine polymérisée, comme semble le prouver l'essai suivant. On a soumis à la distillation, sous un vide élevé, la poudre jaune, constituée par notre cétimine que l'on avait bien lavée à l'éther de pétrole préalablement. Ici encore on a observé un dégagement gazeux provenant de la décomposition de la substance, et nous avons pu identifier le même triphénylpyrrazol 1-3-4 qui s'était sublimé dans le col du ballon à distillation.

(1) Ces dosages sont dus à l'obligeance de M. le professeur Nicloux.

Quant à la substance visqueuse rouge qui reste dans le ballon malgré de nombreux essais de cristallisation dans différents solvants, il a été impossible de l'obtenir à l'état cristallin.

On l'a alors dissoute dans le chloroforme et reprécipitée par l'éther de pétrole, la poudre ocre pulvérulente qui se dépose a été identifiée comme étant la même que celle que nous avions précédemment obtenue et qui correspondait à l'imine polymérisée.

Préparation de l'oxalate de phényl-phényléthylnyl-cétimine :

Nos essais de séparation des cétimines acétyléniques à l'état de base ayant échoués, nous avons cherché à préparer les sels de ces corps.

La préparation de la combinaison azotobromomagnésienne a été conduite selon la technique indiquée plus haut. La solution éthérée obtenue par décomposition de cette combinaison est séchée à plusieurs reprises sur le sulfate de soude.

Chlorhydrate. — Nous avons tout d'abord, dans une partie de cette solution, fait barboter un lent courant d'acide chlorhydrique gazeux, préalablement bien desséché par passage dans un flacon laveur rempli d'acide sulfurique concentré, puis dans un tube rempli de billes de verre supportant de l'anhydride phosphorique. Contrairement à ce que nous pensions, il ne se précipite rien dans la solution éthérée.

L'acide chlorhydrique se fixe probablement sur la triple liaison en donnant un dérivé chloré qui est soluble dans l'éther.

Oxalate. — Au reste de la solution éthérée nous avons ajouté une solution d'acide oxalique anhydre dans l'éther: il se précipite un corps jaune clair pulvérulent. Celui-ci a été centrifugé et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre de façon à enlever toute trace d'acide oxalique ou de cétimine.

Après dessication dans le vide sulfurique, ce corps soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

(Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0674
Nombre de cc³ de SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 13,74

N % trouvé : 4,74 N % calculé : 4,74

Combustion

Substance : 0,1802 H^2O : 0,0715 CO^2 : 0,4731
H % trouvé : 4,43 H % calculé : 4,40
C % trouvé : 71,60 C % calculé : 69,10

Ce corps fond à 114-115° au bain d'acide sulfurique, puis il se décompose un peu plus haut en charbonnant.

Les analyses précédentes correspondent-elles à l'oxalate de phényl-phényléthylcétimine ayant la formule suivante :

$$C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}{=}NH,\ (COOH)^2$$

Pour confirmer cette constitution de l'oxalate nous avons hydrolysé celui-ci par l'acide chlorydrique dilué. Après extraction de cette solution à l'éther et évaporation de celui-ci, il reste une substance visqueuse brune qu'il nous a été impossible de faire cristalliser.

On l'a dissoute dans le chloroforme et par reprécipitation par l'éther de pétrole, il se dépose une poudre jaune brune qui n'est autre que l'imine polymérisée.

La phényl-phényléthylcétimine a donc une basicité faible qui est d'ailleurs explicable par l'accumulation de radicaux électronégatifs sur le carbone du groupement iminogène.

Au contact de l'eau, l'oxalate qui est faiblement basique se trouve dissocié et la cétimine libérée se polymérise immédiatement sans que l'on puisse constater une hydrolyse.

Hydrolyse de l'oxalate en milieu hydro-alcoolique :

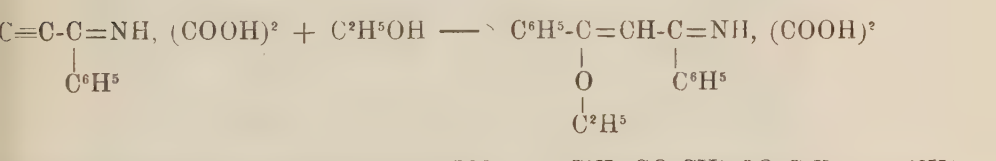
On ajoute à 5 gr. d'oxalate de l'alcool à 50 p. 100 jusqu'à ce qu'il y ait dissolution complète du produit. A cette solution on ajoute 3 gr. d'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe à reflux pendant trois heures.

Après refroidissement on verse le tout dans un décanteur où l'on ajoute une grande quantité d'eau et l'on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée au bicarbonate de potasse deux ou trois fois pour enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique et ensuite à l'eau.

La solution après séchage sur le sulfate de soude est évaporée: il reste un produit visqueux légèrement coloré en rose qui par distillation sous un vide de 2 mm. passe vers 220°, et a l'aspect d'une huile jaune.

On prélève une goutte de cette substance que l'on dissout dans 5 fois son poids d'alcool et l'on y ajoute une goutte de chlorure ferrique: il y a formation immédiate de la coloration rouge intense caractéristique des β-dicétones.

Puisque cette hydrolyse est impossible en solution aqueuse, il faut admettre qu'ici l'alcool joue un rôle : il y a probablement d'abord fixation d'alcool sur la triple liaison avec formation d'un dérivé β-oxyalcoylé intermédiaire qui s'hydrolyserait en même temps que la fonction imine pour donner la β-dicétone d'après la réaction suivante :

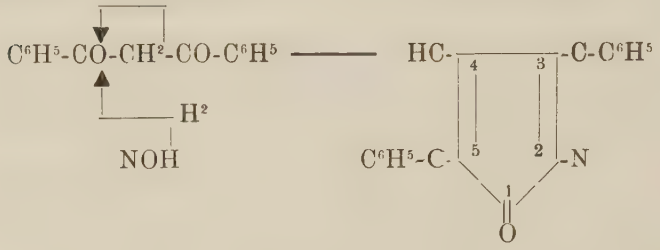


Identification de la β-dicétone

On dissout 4 gr. de la β-dicétone obtenue dans de l'alcool à 50 p. 100 et on ajoute 1 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine. On décompose ce dernier en ajoutant goutte à goutte une solution de soude à 10 p. 100 jusqu'à réaction alcaline. On chauffe au bain-marie pour terminer la réaction pendant une heure.

Après refroidissement on verse le tout dans un décanteur où l'on ajoute une quantité d'eau 5 ou 6 fois plus grande. Après extraction à l'éther, la solution éthérée

séchée sur le sulfate de soude est concentrée: il se précipite des paillettes blanches parfaitement cristallisées. Après repurification du produit par recristallisation dans l'alcool il fond à 141-142°.



Ce produit n'est autre que le diphényl 3-5 isoxazol.

(Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0205

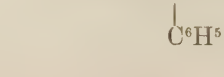
Nombre de cc³ SO^4H^2 $\overset{60}{n}$: 5,73

N % trouvé : 6,51 N % calculé : 6,33

MM. Moureu et Brachin (1) qui l'ont préparé pour la première fois à partir des β-dicétones, l'ont obtenu sous forme de beaux feuillets blancs brillants, très réguliers: chauffé en bain d'acide sulfurique, il fond en partie seulement à 142°; à partir de 170° il fournit un dégagement de gaz, et la fusion n'est complète que vers 190°. Ils ajoutent que, par refroidissement le produit se solidifie et qu'en le chauffant à nouveau, il fond complètement entre 140 et 146°.

Nous ne sommes pas d'accord avec eux sur ce point et notre isoxazol comme celui obtenu par Goldschmidt (2) en traitant le dichlorure de benzylidène-acétophénone $C^6H^5 - CHCl - CHCl - CO - C^6H^5$ par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la lessive de soude, fond complètement entre 141-142° sans aucune décomposition.

Ceci confirme la constitution que nous avions attribuée à notre oxalate :



(1) Bull. t. 31, p. 343, 1904.
(2) Ber. t. 28, p. 2540.

Ceci nous permet d'affirmer que la fixation des nitriles sur les dérivés organomagnésiens acétyléniques a lieu conformément à ce qui a été observé dans le cas des dérivés organomagnésiens ordinaires.

Nous pouvons dès lors représenter la réaction de formation de la combinaison azotobromomagnésienne par l'équation suivante :

$$C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}MgBr + C^6H^5\,C{=}N \longrightarrow C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}{=}N\text{-}MgBr$$

$$C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}{=}N\text{-}MgBr + H^2O \longrightarrow C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}{=}NH + Mg\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}$$

Préparation de la phényl-phényléthylnylacétylcétimine:

D'après ce que nous venons de voir, il est bien démontré que la combinaison azotobromomagnésienne se forme régulièrement.

Or, MM. Moureu et Mignonac ont montré dans leur mémoire sur les cétimines, que si l'on fait agir l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle sur la combinaison azotobromomagnésienne suivante :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C{=}N\text{-}MgBr + (CH^3CO)^2O \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C{=}N\text{-}CO\text{-}CH^3$$

on peut très facilement isoler avec des rendements plus ou moins bons le dérivé acétylé de la cétimine.

Il était donc intéressant pour comparer les propriétés de la phényl-phényléthylnylcétimine avec celles des cétimines déjà connues d'en préparer le dérivé acétylé.

Dans ce but 1/16 de molécule de phénylacétylènemagnésium sont condensés avec 1/16 de molécule de benzonitrile. Après avoir suffisamment chauffé pour bien terminer la réaction, on refroidit dans la glace fondante.

On ajoute alors goutte à goutte, 1/8 de molécule d'anhydride acétique: la réaction est extrêmement vive.

A chaque goutte d'anhydride acétique, il se forme un corps solide blanc qui se rassemble au fond du ballon, tandis que la solution s'éclaircit peu à peu.

Vers la fin de la réaction le corps solide, primitivement blanc, devient rouge. On centrifuge le tout et on lave à l'éther la combinaison formée. Celle-ci est alors dissoute dans l'alcool, dissolution qui se fait avec un dégagement de chaleur si grand que l'alcool se met à bouillir, si l'on n'a pas eu soin de refroidir préalablement.

La solution alcoolique rouge obtenue est décomposée par l'eau glacée à laquelle on a ajouté un peu de chlorure d'ammonium pour dissoudre la magnésie formée. Le tout est extrait à l'éther.

La solution éthérée concentrée, laisse déposer par refroidissement un produit cristallisé. Celui-ci, après recristallisation dans l'éther, se présente sous forme de très fines aiguilles blanches qui fondent au bloc Maquenne à 230°.

Soumis à l'analyse il a conduit au résultat suivant:

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0271

Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 6,72

N % trouvé : 5,77 N % calculé : 5,66

qui correspond bien au dérivé acétylé :

$$C^6H^5\text{-}C(C^6H^5)\text{-}C\text{-}C=N\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Préparation du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine :

Nous avons vu que ce chlorhydrate n'avait pu être obtenu par action du gaz chlorhydrique sur la base en solution éthérée ou benzénique. Nous avons pensé que les groupements C^6H^5 et $C^6H^5-C\equiv C-$ fortement électronégatifs stabilisant la fonction cétimine vis-à-vis de l'eau, il serait possible d'obtenir le chlorhydrate par décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne par l'acide chlorhydrique dilué à basse température.

Pour cela on prépare comme d'habitude 1/8 de molécule de phénylacétylènemagnésium que l'on condense avec 1/8 de molécule de benzonitrile.

La combinaison azotobromomagnésienne (1/8 de molécule) est décomposée par l'acide chlorhydrique dilué maintenu à 0° par la glace (25 gr. d'acide chlorhydrique concentré dans 800 gr d'eau et glace). Il se précipite dans la solution aqueuse un corps jaune-brun pulvérulent, insoluble dans l'éther, dont une partie se dissout dans l'eau en donnant une solution jaune. Celui-ci a été essoré rapidement et lavé à l'éther : après séchage dans le vide il se présente sous forme d'une poudre jaune-brune pulvérulente.

En opérant comme on vient de l'indiquer on obtient le chlorhydrate avec un rendement de 30 p. 100.

Quant à la solution éthérée elle est d'une couleur jaune qui devient, comme d'habitude, rapidement rouge: par évaporation de celle-ci il reste un résidu rouge qui, distillé sous le vide de 14 mm., a permis de séparer l'excès de phénylacétylène et de benzonitrile (5 gr. environ). Le produit visqueux restant n'a pu être distillé: dissout dans le chloroforme et reprécipité par l'éther de pétrole, il a conduit à une poudre brune semblable à l'imine polymérisée déjà décrite.

Deuxième essai de préparation :

Dans cet essai nous avons essayé de diminuer la solubilité du chlorhydrate dans l'eau et nous avons modifié la technique de la façon suivante : on prépare 1/5 de molécule de combinaison azotobromomagnésienne comme précédemment.

Le mélange réfrigérant qui doit servir à la décomposition de celle-ci est ainsi préparé : à une solution saturée de sel marin qui a été filtrée rapidement pour la débarraser des substances insolubles, on ajoute 1/2 molécule d'acide chlorhydrique concentré, puis on laisse refroidir le tout jusqu'à —10° dans un mélange de glace et sel.

Dans cette solution on verse lentement et en agitant, pour éviter toute élévation locale de température, la combinaison azotobromomagnésienne. Le chlorhydrate de cétimine précipite immédiatement et est séparé par esso-

rage. Le produit brut se présente sous forme d'une masse plus ou moins spongieuse: on l'agite alors dans un décanteur avec de l'éther pour enlever les substances organiques qui l'agglomèrent. Après deux lavages rapides à l'éther on l'essore à nouveau et l'on obtient un corps jaune-brun bien pulvérulent que l'on sèche dans le vide sulfurique.

Dans cette opération on a recueilli 42 gr. de chlorhydrate ce qui correspond à un rendement de 87 p. 100.

Si l'on tient compte des petites pertes inévitables au cours des opérations, on doit arriver à un rendement de près de 90 p. 100.

Or, comme d'autre part, le rendement des magnésiens ne dépasse pas dans la plupart des cas 90 p. 100, on peut considérer que la condensation du benzonitrile avec le phénylacétylènemagnésium et sa transformation en chlorhydrate sont des opérations qui se font avec des rendements sensiblement théoriques.

Au cours de la préparation de ce chlorhydrate, nous avons été assez heureux pour obtenir une fois une certaine quantité de celui-ci parfaitement cristallisé.

Le point de fusion qui a été pris au bloc Maquenne n'a pas permis de donner cette constante: ce corps se décompose, en effet, avant de fondre en charbonnant, manifestant ainsi la présence de la fonction acétylénique dans sa molécule.

Comme les dosages de chlore et d'azote sur les différents échantillons nous ont toujours conduits aux mêmes résultats, nous avons fait l'analyse complète sur l'échantillon cristallisé :

Dosage de chlore (d'après Carius)

Substance : 0,6388
ClAg : 0,382
Cl % trouvé : 14,73 Cl % calculé : 14,6

Dosage d'Azote (Dumas)

Substance : 0,2885 V_{cc^3} : 14,3 $t°$: $15°,5$ H : 755,2
N % trouvé : 5,73 N % calculé : 5,79

Combustion

Substance : 0,1517 H^2O : 0,0697 CO^2 : 0,3899
H % trouvé : 5,1 H % calculé : 4,96
C % trouvé : 70,12 C % calculé : 74,53

Bien que la combustion ait été menée pendant près de 6 heures, nous constatons un défaut de carbone assez important, défaut que nous avons retrouvé dans les différentes combustions effectuées sur les produits acétyléniques de cette série.

Malgré cela, la concordance des autres analyses étant parfaite, ce corps correspond au chlorhydrate de cétimine suivant :

$$C^6H^5-C\equiv C-\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=NH,HCl$$

dont la constitution sera démontrée plus loin.

Hydrolyse du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine :

Si on ajoute de l'eau à ce chlorhydrate et qu'on chauffe légèrement, on voit immédiatement se produire un trouble qui augmente, puis disparaît. Il reste un produit visqueux brun et la solution aqueuse filtrée contient de l'acide chlorhydrique en quantité à peu près théorique, comme nous avons pu nous en rendre compte en transformant celui-ci en chlorure d'argent.

Quant au produit visqueux il est constitué par de l'imine polymérisée qu'il nous a été facile de reprécipiter selon le procédé indiqué précédemment et dont l'identification ne laisse aucun doute:

Le chlorhydrate au contact de l'eau se dissocie donc avec libération d'acide chlorhydrique qui entre en solution dans l'eau et d'imine qui n'étant pas stable se polymérise immédiatement. Une décomposition identique a déjà été observée dans le cas de l'hydrolyse de l'oxalate en solution aqueuse.

Détermination de la constitution du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine :

Puisque l'hydrolyse ne nous permettait pas de déterminer la constitution de ce chlorhydrate par l'obtention de la cétone acétylénique correspondante, nous avons cherché dans cet essai à préparer l'isoxazol par action directe de l'hydroxylamine sur ce chlorhydrate. Pour cela nous avons opéré de la façon suivante :

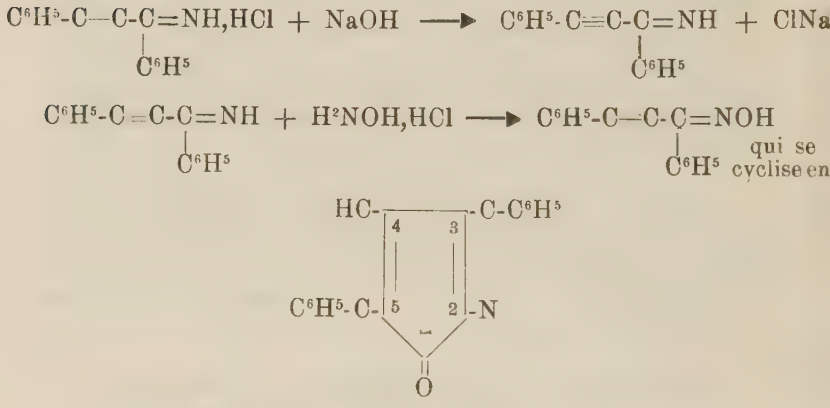
On dissout 4 gr. de ce chlorhydrate dans de l'alcool à 50 p. 100 et on y ajoute 1 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine que l'on décompose en ajoutant goutte à goutte une solution de soude à 10 p. 100 jusqu'à réaction alcaline, tout en refroidissant soigneusement pendant cette addition.

On chauffe à reflux au bain-marie pendant 2 heures afin de terminer cette réaction. Après refroidissement on ajoute une grande quantité d'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée obtenue, à peine colorée en jaune-rougeâtre, est séchée sur le sulfate de soude.

Par évaporation de l'éther, il se dépose un produit cristallin que l'on essore et repurifie par recristallisation dans l'alcool.

Le corps obtenu se présente en paillettes blanches brillantes fondant à 141-142° et n'est autre que le diphényl-3-5-isoxazol précédemment obtenu.

Dans la réaction suivante :



il y a d'abord libération de l'imine, puis réaction de celle-ci sur le chlorhydrate d'hydroxylamine avec formation de chlorure d'ammonium et d'oxime qui se cyclise en conduisant au diphényl-3-5-isoxazol. Notre chlorhydrate a donc bien la constitution précédemment adoptée.

Décomposition du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine par l'ammoniaque :

Une méthode très employée par MM. Moureu et Mignonac pour la purification de leurs cétimines consistait à décomposer leurs sels par l'ammoniaque gazeux en solution éthérée anhydre.

Devant la similitude de propriétés des cétimines acétyléniques et des cétimines arylaliphatiques et aromatiques, nous avons repris cette méthode dans le but d'isoler à l'état pur la phényl-phényléthynylcétimine en partant de son chlorhydrate.

Pour cela 10 gr. de chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine, mis en suspension dans l'éther anhydre, étaient décomposés par un lent courant d'ammoniaque desséché préalablement par passage sur du fil de sodium. Dès le début on observe la précipitation de chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que la solution qui était incolore ne tarde pas à prendre une coloration jaune, puis rouge.

Après plusieurs heures de passage du courant gazeux on centrifuge le tout et lave à l'éther anhydre. La solution éthérée évaporée dans le vide laisse un résidu visqueux rouge qui n'a pu être distillé.

Repris comme d'habitude par le chloroforme et reprécipité par l'éther de pétrole, il a conduit à une poudre jaune-brune qu'il a été facile d'identifier comme étant l'imine polymérisée.

Ainsi donc, il semble bien démontré par cet essai que l'imine dès sa libération, que ce soit en solution aqueuse à basse température ou en solution anhydre, se polymérise immédiatement.

Etant donné ces résultats, nous n'avons pas poursuivi les essais ayant pour but la séparation à l'état libre de cette cétimine, et nous nous sommes limités à l'étude des propriétés du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine.

CONDENSATION DU CHLORHYDRATE DE PHENYL-PHENYLETHYNYLCETIME AVEC LES AMINES PRIMAIRES

Si nous considérons le chlorhydrate de diphénylcétimine :

$$C^6H^5-C(=NH)-C^6H^5$$

ce corps est blanc. Par l'introduction d'auxochromes dans sa molécule on obtient des matières colorantes, les auramines dont la plus simple est celle que l'on obtient à partir de la cétone de Michler :

$$(CH^3)^2=N-C^6H^4-C(=NH,HCl)-C^6H^4-N=(CH^3)^2$$

Les propriétés de ce sel sont les mêmes que celles du chlorhydrate de diphénylcétimine: il s'hydrolyse facilement avec production de cétone correspondante ; par condensation avec les amines primaires il conduit à l'obtention d'aniles suivant la réaction générale :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=NH,HCl + H^2N-R' \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=N-R'$$

Si l'on compare le chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine au chlorhydrate de diphénylcétimine :

$$C^6H^5-C\equiv C-C(=NH,HCl)-C^6H^5$$

on constate qu'il ne diffère de celui-ci que par le remplacement d'un groupement phényl par un groupement $C^6H^5-C\equiv C-$. Or cette substance est colorée en jaune, et de plus elle se comporte comme une véritable matière colorante, teignant en jaune le coton préalablement mordancé au tanin. Elle peut être ainsi comparée aux auramines au point de vue de ses propriétés tinctoriales.

Si l'on examine de plus près sa formule, on s'aperçoit qu'ici le groupement non saturé acétylénique doit renforcer le groupement chromophore « —C=NH », et que le groupement chromogène obtenu joue en même temps le rôle d'auxochrome, donnant ainsi naissance à une matière colorante du même groupe que les auramines.

Il nous a paru intéressant de poursuivre les analogies de ce corps avec les auramines, et d'étudier la condensation de celui-ci avec les amines primaires.

C'est dans ce but que nous avons poursuivi les essais suivants.

Condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine avec l'aniline :

Si l'on ajoute de l'aniline à du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine on constate une forte élévation de température. On termine la réaction par chauffage au bain-marie pendant une heure : au cours de l'opération la masse se colore en rouge.

Si après refroidissement on ajoute à cette masse visqueuse de l'éther anhydre : il se précipite un produit blanc cristallin constitué par du chlorure d'ammonium.

La solution éthérée rouge concentrée dans le vide, laisse déposer de fines aiguilles jaunes, qui, repurifiées à nouveau par plusieurs recristallisations dans l'éther, ont conduit à un produit à teinte jaune d'or fondant à 206-207°.

Soumis à l'analyse ce produit a donné les résultats suivants :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0311

Nombre de cc^3 SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 9,86

N % trouvé : 7,39 N % calculé : 7,48

Dosage d'Azote (Dumas)

Substance : 0.1552 : V^{cc3} 10,31 t^0 : 15°,5 738,7

N % trouvé : 7,5 N % calculé : 7,48

Combustion

Substance : 0,1334 H^2O : 0,0705 CO^2 : 0,4238

H % trouvé : 5,87 H % calculé : 5,88

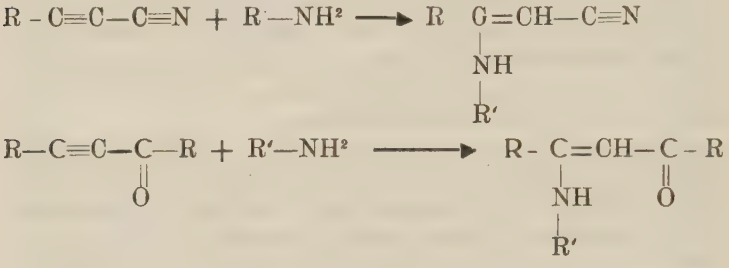
C % trouvé : 86,6 C % calculé : 86,63

D'après ces résultats, la réaction précédente peut être interprétée ainsi :

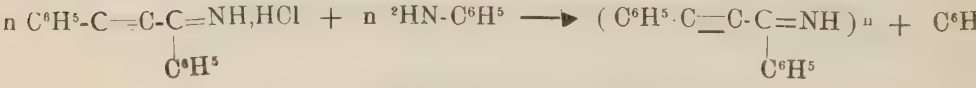
$$C^6H^5\text{-}C(C^6H^5)\text{-}C{=}NH,HCl + 2\,C^6H^5\text{-}NH^2 \longrightarrow C^6H^5\text{-}C(NH\text{-}C^6H^5){=}CH\text{-}C(C^6H^5){=}N\text{-}C^6H^5 + ClNH^4$$

Montrant bien qu'elle est conforme à ce qui se passe dans le cas du chlorhydrate de diphénylcétimine, mais avec cette particularité qu'il y a fixation d'une molécule d'amine primaire sur la triple liaison.

Cette fixation des amines primaires sur la triple liaison acétylénique a d'ailleurs déjà été observée par Moureu et Lazennec (1 et 2), dans le cas des nitriles acétyléniques et des éthers acétyléniques, puis par André (3) dans le cas des cétones acétyléniques :



Quant à la coloration rouge qu'on observe, elle est due probablement à la réaction secondaire suivante qui libère un peu de cétimine qui se polymérise:



Dans les différentes condensations qui vont suivre nous avons étudié la variation des colorations des aniles en fonction des radicaux « R » introduits ».

Condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynyl-cétimine avec la paratoluidine :

Dans cette opération, on prend en poids, des quantités égales de chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétine et de paratoluidine, et on ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution complète des deux corps. La réaction se déclanche aussitôt avec élévation de température.

On termine celle-ci par chauffage à reflux au bain-marie pendant deux heures. La solution se colore en rouge comme dans l'essai précédent et la masse devient de plus en plus pâteuse, puis presque solide.

On essore le produit formé qui est constitué par des aiguilles jaunes. On dissout cette substance dans l'éther

(1) Annales de chimie et physique 1913, t. 29, p. 569.
(2) Bl. 1906, t. 35, p. 1179.
(3) Bl. 1906, t. 35, p. 1191.

ou l'éther de pétrole et après essorage de la solution pour enlever toute trace de chlorure d'ammonium, ce corps cristallise en fines aiguilles d'un jaune très vif, légèrement fluorescent, fondant à 175°,5-176°,5.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants:

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,018

Nombre de cc³ $SO^4H^2 \frac{N}{60}$: 5,26

N % trouvé : 6,80 N % calculé : 6,96

Combustion

Substance : 0,1428 H^2O : 0,086 CO^2 : 0,4512

H % trouvé : 6,69 H % calculé : 6,46

C % trouvé : 86,21 C % calculé : 86,56

qui sont en accord avec la formule :

$$C^6H^5-\underset{\displaystyle \begin{array}{c}|\\ NH\\ |\\ C^6H^4\\ |\\ CH^3\end{array}}{C}=CH-\underset{\displaystyle \begin{array}{c}|\\ C^6H^5\end{array}}{C}=N-C^6H^4-CH^3$$

Condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynyl-cétimine avec le p-amino-diméthylaniline

Dans cet essai nous avons voulu voir quelle influence aurait l'introduction d'auxochromes dans la molécule sur la coloration des aniles.

Pour cela, à 3 gr. de chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine on ajoute 6 gr. de sulfate de p-amino-diméthylaniline et de l'alcool jusqu'à dissolution des deux produits.

Il se produit une brusque élévation de température dès le début de la réaction, que l'on termine par un chauffage à reflux au bain-marie pendant une heure.

On ajoute alors de la soude, jusqu'à réaction alcaline pour décomposer le sulfate formé et l'on refroidit la solution dans la glace: il se dépose des cristaux orangés que l'on essore. On les reprend par l'éther anhydre

et après avoir séparé le chlorure d'ammonium par essorage, on concentre la solution qui ne tarde pas à laisser déposer des paillettes orangées fondant à 174-175°

Soumis à l'analyse il a permis d'identifier le corps suivant :

$$C^6H^5-C=CH-\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=N-C^6H^4=N(CH^3)^2$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad NH-C^6H^4=N(CH^3)^2$$

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0137
Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 7,26

N % trouvé : 12,34 N % calculé : 12,17

Combustion

Substance : 0,1201 H^2O : 0,0760 CO^2 : 0,3558
H % trouvé : 7,03 H % calculé : 6,95
C % trouvé : 80,80 C % calculé : 80,86

L'introduction d'auxochromes a donc eu pour effet d'amener une accentuation de la coloration des anils.

Condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynyl-cétimine avec l'α-naphtylamine :

On ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution du mélange de 3 gr. de chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine et de 7 gr. d'α-naphtylamine. La réaction se déclanche presqu'aussitôt avec un vif dégagement de chaleur : on termine la réaction par chauffage au bain-marie pendant une heure.

Par refroidissement il cristallise un produit jaune-orangé que l'on essore. Par recristallisation dans le benzène on obtient un corps se présentant sous la forme de fines aiguilles de couleur jaune-orangé très vive, fondant à 267° (fusion instantanée au bloc Maquenne).

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0266
Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 6,64

N % trouvé : 5,81 N % calculé : 5,9

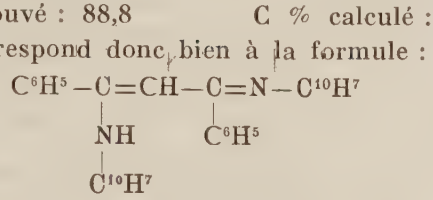
Combustion

Substance : 0.1426 H^2O : 0,0718 CO^2 : 0,4642

N % trouvé : 5,59 N % : calculé : 5,48

C % trouvé : 88,8 C % calculé : 88,6

ce corps correspond donc bien à la formule :



L'introduction d'un noyau lourd comme l'α-naphtylamine a donc eu pour effet d'augmenter la coloration de l'anile.

Condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine avec la β-naphtylamine :

Il était intéressant de voir si la coloration de l'anile serait changée par la substitution du noyau de la β-naphtylamine au noyau de l'α'naphtylamine. Dans ce but, à un mélange de 3 gr. de chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine et de 7 gr. de β-naphtylamine, on ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution. La réaction se déclanche immédiatement avec une forte élévation de température: on la termine par un chauffage à reflux au bain-marie pendant 1 heure.

On refroidit dans la glace, il se dépose rapidement un produit cristallin. Pour le purifier, on le dissout dans la quantité minima de benzène à chaud; après refroïdissement de la solution on ajoute de l'éther. Le produit cristallise au bout d'un certain temps sous forme de fines aiguilles orangées, de couleur très vive fondant à 222°,5 (fusion instantanée au bloc Maquenne).

Soumis à l'analyse il nous a fourni les résultats suivants :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0198

Nombre de cc^3 SO^4H^2 $\frac{N}{60}$: 5,19

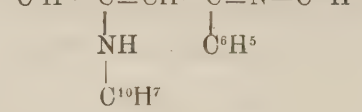
N % trouvé : 6,10 N % calculé : 5,9

Combustion

Substance : 0,1717 H^2O : 0,0886 CO^2 : 0,556

H % trouvé : 5,73 H % calculé : 5,48
C % trouvé : 88,34 C % calculé : 88,6

qui permettent de donner à ce corps la formule suivante:

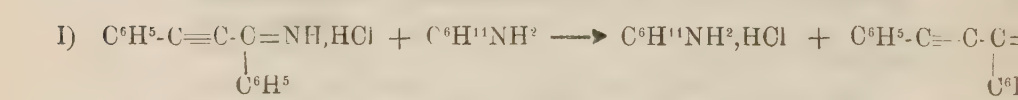


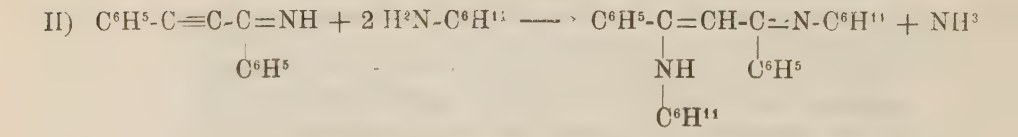
Le produit de condensation de la β-naphtylamine a la même couleur que celui de l'α-naphtylamine, mais il est d'une teinte plus vive.

Condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine avec la cyclohexylamine :

A un mélange de 3 gr. de chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine et 2 gr. 5 de cyclohexylamine on ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution. On chauffe à reflux au bain-marie et on constate un fort dégagement d'ammoniaque.

La cyclohexylamine est donc plus basique que l'imine qu'elle déplace de son chlorhydrate. La réaction doit avoir lieu conformément aux deux réactions suivantes:





Après une journée de chauffage on refroidit dans un mélange de glace fondante: il se dépose un produit sale, coloré légèrement en rouge, que l'on essore et lave avec un peu d'alcool. Après plusieurs recristallisations dans l'éther, on obtient un corps blanc bien cristallisé, fondant à 155°,5-156°,5 dont le dosage d'azote correspond au produit final de la réaction (II):

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0300
Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 9,54

N % trouvé : 7,40 N % calculé : 7,25

Condensation du chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine avec le sulfanilate de soude :

8 gr. de sulfanilate de soude sont mis en suspension dans l'alcool: on fait bouillir à reflux et l'on ajoute 5 gr. de chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine. On observe alors peu à peu la dissolution du sulfanilate de soude: on continue à chauffer 1 heure pour terminer la réaction. La solution filtrée laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles jaunes qui fondent à 311° (fusion instantanée au bloc Maquenne).

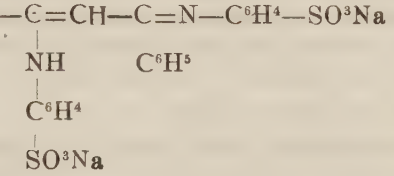
Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0347

Nombre de cc³ SO^5H^3 $\frac{n}{60}$: 7,07

N % trouvé : 4,74 N % calculé : 4,84

Le corps trouvé correspond donc à la formule suivante :



Par suite de l'introduction d'un auxochrome salifiable SO^3Na, ce corps qui est une véritable matière colorante, possède une solubilité dans l'eau beaucoup plus grande que les aniles précédents.

Condensation du phénylacétylènemagnésium avec l'o-tolunitrile et l'α-naphtonitrile :

Ces essais ont été poursuivis dans le but d'étudier la stabilité des cétimines et de leurs sels quand on remplace dans la phényl-phényléthynylcétimine le groupement phényl, par des groupements tolyl ou naphtyl, également fortement électronégatifs.

Ces essais de condensation menés comme précédemment ont permis de montrer que la combinaison azotobromomagnésienne se formait régulièrement et que dans les deux cas sa décomposition à basse température par le mélange de glace et chlorure d'ammonium (—15°) conduit par extraction à l'éther à des solutions éthérées rouge-sang: celles-ci dégagent abondamment de l'ammo-

niaque ce qui permet de supposer qu'il y a formation de cétimine. Ces solutions sont séchées sur le sulfate de soude à plusieurs reprises.

A une partie de la solution, contenant la cétimine provenant de la condensation du phénylacétylènemagnésium et de l'o-tolunitrile, on ajoute une solution éthérée d'acide oxalique, l'oxalate se précipite sous forme de poudre jaune claire.

Mais cet oxalate, contrairement à celui de la phényl-phényléthynylcétimine obtenue précédemment, se décompose rapidement avant que l'on puisse l'isoler. Quant au chlorhydrate il nous a été impossible de l'obtenir, ni par voie humide, ni en solution anhydre.

Le reste de la solution éthérée est évaporée dans le vide: il reste un produit visqueux rouge qu'il a été impossible de distiller sous le vide de 2 mm., et de faire cristalliser. On le dissout dans le chloroforme et le reprécipite par l'éther de pétrole sous forme d'une poudre brune qui correspond à l'imine polymérisée.

Avec la solution éthérée contenant la cétimine provenant de la condensation du phénylacétylènemagnésium et de l'α-naphtonitrile il nous a été impossible de précipiter aucun sel (oxalate, ou chlorhydrate).

Ces résultats sont facilement explicables: en effet, si l'on considère la formule générale d'un sel de cétimine acétylénique:

$$R-C\equiv C-\underset{R}{\overset{}{C}}=NH,HCl$$

on voit que plus les radicaux liés au carbone du groupement iminogène seront négatifs, plus l'hydrogène du groupe « —NH » sera mobile. La basicité de la cétimine diminue donc au fur et à mesure de l'introduction de radicaux «R » plus électronégatifs.

Or, nous avons déjà vu que la phényl-phényléthynylcétimine était très faiblement basique et que ses sels étaient dissociés très facilement au contact de l'eau. Les radicaux $C^6H^4-CH^3$ et $C^{10}H^7$ étant très électronégatifs, il n'est pas étonnant qu'il ne soit plus possible d'isoler les sels dans le premier cas, de les obtenir dans le deuxième.

TROISIEME PARTIE

CONDENSATION DES NITRILES ACETYLENIQUES AVEC LES DERIVES ORGANOMAGNESIENS

CONDENSATION DU NITRILE PHENYLPROPIOLIQUE AVEC LE BROMURE DE PHENYLMAGNESIUM

Dans la première partie de ce travail nous avons vu que la réaction des dérivés organomagnésiens acétyléniques sur les nitriles avait conduit par une réaction des plus régulières à l'obtention de la phényl-phényléthynylcétimine, celle-ci étant isolée à l'état de sels. Il nous a paru intéressant d'étudier ici l'action des dérivés organomagnésiens sur les nitriles acétyléniques qui possèdent un système de triple liaison conjugué :

$$\underset{4}{R}-\underset{3}{C}\equiv\underset{2}{C}-\underset{1}{C}\equiv N$$

et de vérifier si cette voie conduirait aux cétimines acetyléniques.

Dans ce but nous avons fait réagir tout d'abord le bromure de phénylmagnésium sur le nitrile phénylpropiolique dont la réaction normale devait nous conduire à la phényl-phényléthynylcétimine obtenue précédemment qu'il était facile d'identifier à l'état de sels.

Pour cela nous avons opéré de la façon suivante : à 1/10 de molécule de bromure de phénylmagnésium on ajoute, goutte à goutte, à l'ébullition, 1/11 de molécule de nitrile phénylpropiolique dissous dans une égale quantité d'éther. La solution ne tarde pas à prendre une teinte rougeâtre qui va s'accentuant jusqu'au brun. Comme la réaction paraît assez lente, on chauffe pendant 4 heures.

Après refroidissement, on décompose à basse température par un mélange de glace et chlorure d'ammonium (—15°) et extrait le tout à l'éther. La solution éthérée obtenue, rouge, est séchée sur le sulfate de soude. Elle dégage abondamment de l'ammoniaque mettant ainsi en évidence la production de cétimine.

On prélève une partie de cette solution éthérée qu'on évapore dans le vide: il reste un produit visqueux qui, malgré tous nos efforts n'a pu être cristallisé. La distillation de ce produit sous le vide de 2 mm. a permis de séparer un peu de bromure de phényle n'ayant pas réagi, et il est resté une masse visqueuse rouge qui, reprise par le chloroforme et reprécipitée par l'éther de pétrole, nous a permis de séparer une poudre ocre. Ce produit a pu être identifié comme étant l'imine polymérisée déjà obtenue dans la condensation du phénylacétylènemagnésium avec le benzonitrile.

Au reste de la solution éthérée provenant de la décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne on ajoute une solution d'acide oxalique dans l'éther anhydre: il se précipite immédiatement un corps jaune pulvérulent que l'on sépare par centrifugation.

Le corps obtenu après lavage à l'éther se présente sous forme d'une poudre jaune fondant à 114-115° puis se décomposant plus haut en charbonnant, manifestant ainsi les propriétés des corps possédant la liaison acétylénique :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0306

Nombre de cc² SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 6,01

N % trouvé : 4,57 N % calculé : 4,74

Cet oxalate correspond donc bien à celui déjà obtenu dans la condensation du phénylacétylènemagnésium avec le benzonitrile :

$$C^6H^5-C\equiv C-\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=NH,\ (COOH)^2$$

D'ailleurs cette formule de constitution a été établie par l'hydrolyse de cette substance en solution hydroalcoolique chlorhydrique selon la technique indiquée précédemment : la β-dicétone obtenue traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et une lessive de soude nous ayant conduit au diphényl-3-5-isoxazol, déjà obtenu, qui fond à 142°.

Décomposition de l'oxalate de phényl-phényléthynyl-cétimine par l'ammoniaque :

On met l'oxalate obtenu en suspension dans l'éther et on le décompose par un lent courant d'ammoniaque préalablement desséché par passage sur du fil de sodium: la solution éthérée d'abord incolore ne tarde pas à prendre une teinte légèrement rouge tandis qu'il se précipite de l'oxalate d'ammonium.

Par centrifugation et lavage à l'éther anhydre on isole l'oxalate d'ammonium et la solution éthérée légèrement rouge est évaporée. Il reste un résidu visqueux rouge qu'il a été impossible de faire cristalliser ou de distiller sous un vide de 2 mm.

Repris par le chloroforme et reprécipité par l'éther de pétrole, il nous a conduit à une poudre ocre qui a été séparée par essorage.

Soumise à l'analyse elle nous a donné les résultats suivants :

(Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0397

Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 11,08

N % trouvé : 6,75 N % calculé : 6,82

Combustion

Substance : 0,1694 H^2O ; 0,085 CO^2 : 0,5291

H % trouvé : 5,61 H % calculé : 5,36

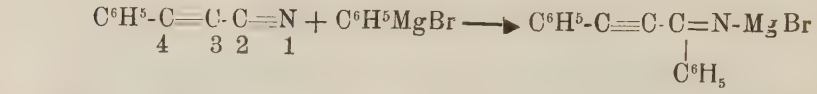
C % trouvé : 85,2 C % calculé : 87,8

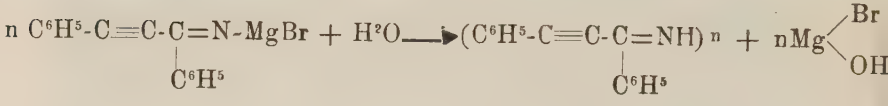
qui permettent d'affirmer que l'on a bien la cétimine suivante polymérisée :

$$\left(C^6H^5-C\equiv C-\underset{C^6H^5}{C}=NH \right)^n$$

Les résultats précédents montrent bien que la réaction des dérivés organomagnésiens sur les nitriles acétyléniques du type Ar—C≡C—C≡N conduit à la fixation normale des magnésiens sur les nitriles; c'est-à-dire à

la fixation en 1-2 sur le système de triple liaison conjuguée :





CHAPITRE DEUXIEME

CONDENSATION DU NITRILE HEXYLPROPIOLIQUE AVEC LE BROMURE DE PHENYLMAGNESIUM

La réaction des organomagnésiens sur les nitriles acétyléniques semblant régulière d'après ce que nous venons de voir, il était naturel de tenter de préparer des cétimines acétyléniques arylaliphatiques et aliphatiques afin de pouvoir comparer leur stabilité respective et celle de leurs sels.

C'est dans ce but que nous avons poursuivi les essais suivants en condensant le nitrile hexylpropiolique à chaîne aliphatique avec le bromure de phénylmagnésium d'après le processus déjà indiqué.

Le nitrile hexylpropiolique employé était préparé en déshydratant l'amide octinecarbonique par l'anhydride phosphorique et était obtenu avec un très bon rendement (90 p. 100).

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C\boxed{O\text{-}N}\boxed{H^2} \longrightarrow CH^3(CH^2)^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}N$$

Par rectification on obtient le nitrile hexylpropiolique pur distillant à 95-96° sous 14 mm. La préparation de la combinaison azotobromomagnésienne était conduite de la même manière que précédemment.

Dans une solution éthérée, contenant 1/8 de molécule de bromure de phénylmagnésium, maintenue à l'ébullition, on introduit, goutte à goutte, 1/10 de molécule de nitrile hexylpropiolique dissous dans une égale quantité d'éther.

La solution magnésienne prend rapidement une coloration rouge qui va en s'accentuant jusqu'à ce qu'on ait ajouté tout le nitrile. Bien que cette réaction semble très rapide, on maintient le chauffage néanmoins pendant deux heures pour être assuré que la réaction est bien terminée.

Après refroidissement, la combinaison azotobromomagnésienne formée reste en solution dans l'éther qu'elle

colore en rouge foncé. On décompose celle-ci à basse température grâce à l'emploi d'un mélange de glace et de chlorure d'ammonium (—15°). L'extraction se fait à l'éther, et la solution obtenue rouge claire, est séchée sur le sulfate de soude. Elle dégage abondamment de l'ammoniaque ce qui permet de supposer qu'il y a formation de cétimine.

Après évaporation de l'éther dans le vide, la distillation du résidu sous un vide de 2 mm. nous a conduit à la séparation des trois parties suivantes:

1° La première qui distille entre 70° et 140°, qui ne comprend que quelques gouttes de liquide, est constituée par du bromure de phényle et du nitrile n'ayant pas réagi.

2° La deuxième qui distille entre 140-160°, passe en majeure partie entre 154-156° : elle se présente sous forme d'une huile incolore au moment de la distillation qui jaunit très rapidement en dégageant de l'ammoniaque. Mise en tube scellée, sa coloration continue à s'accentuer pour passer au rouge après quelques jours. Cette portion qui pèse 16 gr. a donc été obtenue avec un rendement de 76 p. 100 calculé à partir de la quantité de nitrile employée.

3° Il reste une résine rouge dans le ballon qu'il a été impossible de distiller même en portant la température du bain d'huile jusqu'à 240°. (Celle-ci pèse environ 4 grammes).

Identification du produit distillant entre 140° *et* 160°

Cette substance a été rectifiée et passe à 155-156° sous 2 mm. et à 161-162° sous 5 mm. Elle présente en outre les constantes suivantes :

$$d_{25°}^{4°} = 0{,}9475 \qquad n_{25°} = 1{,}5364$$

$$R_M \text{ Trouvé} = 70{,}140$$

Soumise à l'analyse cette substance a donné les résultats suivants :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0282

Nombre de cc SO^3H^2 $\frac{n}{60}$: 7,87

N % trouvé : 6,50 **N % calculé : 6,57**

Combustion

Substance : 0,1467 H^2O : 0,1195 CO^2 : 0,4543
H % trouvé : 9,05 H % calculé : 8,92
C % trouvé : 84,50 C % calculé : 84,50

Cryoscopie dans le benzène

Substance : 0,5061 benzéne : 12,2613 abaissement : 0° 98
M % trouvé : 210,5 M % calculé : 213.

Cette substance montre que l'on a bien affaire au produit de condensation du bromure de phénylmagnésium et du nitrile hexylpropiolique. Mais cette fixation peut avoir lieu sur le système conjugué à triple liaison du nitrile hexylpropiolique de trois façons différentes avec formation de 3 combinaisons azotobromomagnésiennes qui, par décomposition par l'eau, conduisent aux trois corps suivants :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv N + C^6H^5\text{-}MgBr =$$
(4 3 2 1)

Fixation en 1-2 : $CH^3(CH^2)^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(C^6H^5)=NH$

Fixation en 1-4 : $CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^6H^5)=C=C=NH$

Fixation en 3-4 : $CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^6H^5)=CH\text{-}C\equiv N$

A laquelle de ces trois formules correspond le corps trouvé plus haut?

Dans le but de déterminer la constitution de ce produit nous l'avons soumis à l'hydrolyse.

Hydrolyse en solution aqueuse d'acide chlorhydrique diluée :

1,2690 gr. de cette substance sont chauffés au bain-marie avec une solution n/2 d'acide chlorhydrique pendant 4 heures. Après refroidissement, la solution est extraite à l'éther. Celle-ci évaporée dans un petit ballon préalablement taré, laisse un résidu de 1 gr. 260 qui, redistillé sous le vide de 2 mm., passe sensiblement à 155-156°; c'est-à-dire au même point d'ébullition que le corps dont nous sommes partis.

La solution aqueuse est évaporée dans une capsule de platine préalablement tarée : l'augmentation de poids, correspondant au chlorure d'ammonium formé au cours de l'hydrolyse, est de 0,0586 gr. ce qui correspond à une quantité d'azote de :

N % trouvé : 1,22 N % calculé : 6,57

ou à une hydrolyse de 18,5 p. 100 du produit traité.

Cette hydrolyse n'est donc que très partielle, mais ce qu'il y a de très intéressant à remarquer, c'est que le produit redistillé plus haut ne jaunit plus et ne dégage plus d'ammoniaque, comme le produit primitif.

Hydrolyse en tube scellé :

Dans l'impossibilité où nous nous trouvions d'hydrolyser ce produit dans les conditions ordinaires des cétimines, nous avons effectué cet essai en tube scellé.

0,6651 gr. de substance sont enfermés dans un tube scellé, avec 20 cc. d'acide chlorhydrique n/2, après y avoir fait le vide. On chauffe celui-ci à 220° pendant 48 heures. A l'ouverture du tube on constate une forte pression à l'intérieur de celui-ci.

On extrait le tout à l'éther et cette solution éthérée, après séchage sur le sulfate de soude, est évaporée dans un petit ballon préalablement taré. Il reste un résidu de 0 gr. 598 qui redistillé passe à 107° sous le vide de 2 mm.

Quant à la solution aqueuse, elle a été évaporée dans une capsule en platine préalablement tarée :

Augmentation de poids :

Trouvé : 0,2422 Calculé : 0,167

Cette différence est due aux substances provenant de l'attaque des parois intérieures du tube scellé. C'est pourquoi nous avons fait sur ce résidu sec d'évaporation un microdosage d'azote :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,6651 dont on prend le 1/4=0,1662

Nombre de cc SO^4H^2 n : 43,87

N % trouvé : 6,14 N^{60} % calculé : 6,57

L'hydrolyse précédente a donc été complète, mais afin de faire une analyse sur le gaz dégagé au cours de

cette opération, nous avons refait un deuxième tube scellé (2 gr. 383 de substance) qui a été chauffé comme précédemment à 220° pendant 48 heures.

A l'ouverture du tube nous avons recueilli 180 cc. de gaz que nous avons analysé ; pour cela on prélève 66,4 cc. de gaz auquel on ajoute 20 cc. d'air pour le diluer. Après barbotage dans la solution de potasse, il ne reste plus que 21,1 cc. Le barbotage dans le chlorure cuivreux ammoniacal destiné à absorber l'oxyde de carbone n'a amené aucune diminution de volume.

Le gaz primitif contenait donc : 98,35 p. 100 de CO^2. Quant au produit d'hydrolyse obtenu qui distille sous 2 mm. à 107°, il a fourni à l'analyse les résultats suivants:

Combustion

Substance; 0,272 H^2O : 0,262 CO^2 : 0,887

H % trouvé : 10,73 H % calculé : 10,63

C % trouvé : 88,99 C % calculé : 89,36

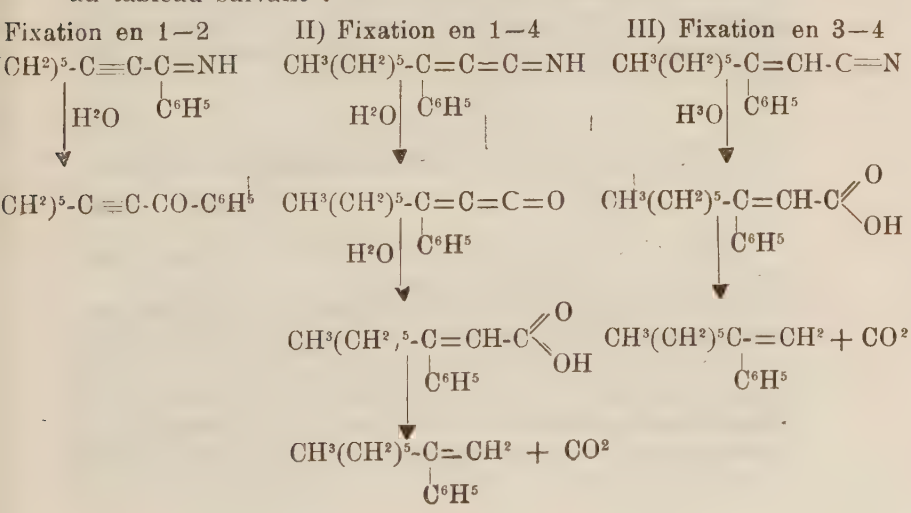
Cryoscopie dans le benzène

Substance: 0,4835 Benzène: 12,193 Abaissement: 1°,06

M. trouvé : 201,05 M. calculé : 188

qui permettent d'affirmer que l'on a bien affaire à un carbure.

Si l'on considère ce qui peut se passer par hydrolyse à partir des 3 produits de condensation possibles, (I), (II), (III), dont nous avons parlé plus haut on est conduit au tableau suivant :



La combustion précédente permet d'affirmer que le carbure trouvé est bien le suivant:

$$CH^3(CH^2)^5-\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=CH^2$$

De plus, le fait d'obtenir du gaz carbonique pur vient confirmer le fait que la fixation des dérivés organomagnésiens sur le nitrile hexylpropiolique ne peut avoir lieu que suivant les formules (II), (III).

Le produit de réaction jaunissant après redistillation en dégageant de l'ammoniaque nous a conduit à rejeter le mode de fixation (III).

D'après nos observations, il semble que la réaction ait lieu de la façon suivante : d'abord fixation du magnésien en 1-4 avec formation de la combinaison azotobromomagnésienne suivante :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}\overset{4}{C}\equiv\overset{3}{C}\text{-}\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{N} + C^6H^5\text{-MgBr} \longrightarrow CH^3(CH^2)^5\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=C=N\text{-Mg}$$

qui, décomposée par l'eau, libère la céténe-imine :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=C=N\text{-MgBr} + H^2O \longrightarrow CH^3(CH^2)^5\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=C=NH$$

capable de se polymériser en partie pour donner la résine rouge trouvée.

Mais cette céténe-imine sous l'action des acides serait capable par transposition de l'atome d'hydrogène du groupement =NH de donner le nitrile éthylénique suivant :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=C=C=NH \longrightarrow CH^3(CH^2)^5\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}=CH\ C\equiv N$$

Nous allons voir ce qui nous a incité à adopter cette tautomérisation de la céténe-imine.

La décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique conduit à un produit qui, distillé sous le vide de 2 mm. passe à 155-156°. Ce produit présente cette particularité de ne plus jaunir et de ne plus dégager d'ammoniaque, contrairement à celui obtenu par décomposition de la

combinaison azotobromomagnésienne à basse température. On a donc affaire ici à un produit stable différent: les dosages d'azote nous ayant conduits à adopter une formule isomère de celle de la céténe-imine nous avons été amenés à penser que ce corps ne pouvait être que le nitrile éthylénique β-alcoylé.

Si cette transposition a réellement lieu sous l'action des acides, il était intéressant de voir s'il ne serait pas possible d'obtenir ce même nitrile éthylénique à partir de la céténe-imine qui nous a servi dans les analyses précédentes. Pour cela, nous avons chauffé ce corps avec de l'anhydride acétique pendant plusieurs heures. Après avoir chassé l'excès d'anhydride acétique, il reste un résidu qui, redistillé sous 2 mm., passe à 155-156° et ne dégage plus d'ammoniaque. Ce corps est en tous points semblable au précédent.

Ces deux observations semblent confirmer la tautomérisation de la céténe-imine en nitrile éthylénique β-alcoylé.

Préparation des sels de la céténe-imine :

On sait qu'il est assez facile d'obtenir dans la plupart des cas les sels des cétimines. Par analogie avec ces dernières, les céténes-imines allaient-elles donner également des sels? C'est dans ce but que nous avons fait les deux essais suivants :

La combinaison azotobromomagnésienne est décomposée à basse température par un mélange de glace et chlorure d'ammonium (—15°). L'extraction se fait à l'éther et la solution éthérée est séchée sur le sulfate de soude.

On prélève une partie de cette dernière et l'on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique préalablement bien desséché.

On ne constate aucune précipitation de chlorhydrate.

Si, à cette même solution éthérée provenant de la décomposition de la combinaison azotobromagnésienne, on ajoute une solution d'acide oxalique dans l'éther, on ne constate la précipitation d'aucun oxalate.

Les céténes-imines ne semblent pas donner de sels comme les cétimines à moins que sous l'action des acides il y ait tautomérisation en nitriles avant d'y avoir combinaison à l'état de sels.

Identification de la résine :

La résine qui reste dans le ballon après la distillation a été soumise à l'analyse :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0485

Nombre de cc^3 SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 13,14

N % trouvé : 6,31 N % calculé : 6,57

Ce résultat montre que l'on a bien affaire à la céténeimine polymérisée suivante:

$$(CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^6H^5)=C=C=NH)^n$$

CHAPITRE TROISIEME

CONDENSATION DU NITRILE HEXYLPROPIOLIQUE AVEC LE BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM

Dans le but d'obtenir une imine aliphatique acétylénique qui aurait été la première imine aliphatique connue jusqu'à ce jour nous avons résolu de condenser le nitrile hexylpropiolique avec le bromure d'éthylmagnésium d'après le mode opératoire précédemment employé.

A 1/8 de molécule de bromure d'éthylmagnésium on ajoute goutte à goutte 1/10 de molécule de nitrile hexylpropiolique dissous dans une égale quantité d'éther.

La solution éthérée prend rapidement une coloration rouge qui va s'eccentuant jusqu'à addition complète du nitrile. On termine la réaction par un chauffage de 2 heures.

La combinaison azotobromomagnésienne est décomposée à basse température par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium (—15°), l'extraction est faite à l'éther. La solution éthérée est légèrement rouge et cette coloration s'accentue rapidement. Elle est séchée à plusieurs reprises sur le sulfate de soude, puis évaporée : le résidu visqueux obtenu, distillé sous un vide de 2 mm., a permis de séparer 3 portions :

1° la première, qui passe entre 70° et 100°, est constituée par quelques gouttes de nitrile n'ayant pas réagi.

2° la deuxième, qui passe entre 108° et 111°, se présente sous forme d'un liquide incolore qui ne tarde pas à jaunir. Enfermée en tube scellé, sa coloration s'accentue jusqu'au rouge au bout de quelques jours. Cette portion dégage abondamment de l'ammoniaque : on en a recueilli 11,5 gr., ce qui fait un rendement de 70 % calculé à partir de la quantité de nitrile employé.

3° il reste dans le ballon une résine rouge qu'il a été impossible de distiller sous le vide de 2 mm.

La portion qui distille sous le vide de 2 mm. à 108°-111° a été rectifiée: elle passe bien à 110° sous 2 mm.: Elle présente les constantes suivantes :

$$d_{25^\circ}^{4^\circ} = 0{,}8395 \qquad n_{25^\circ} = 1{,}4545$$

Soumis à l'analyse ce produit a donné les résultats suivants :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0.0253
Nombre de cc³ SO^4H^2 : 0.09

N % trouvé : 8,37 N % calculé : 8,48

Combustion

Substance : 0,1351 H^2O : 0,1420 CO^2 : 0,3974

H % trouvé : 11, 73 H % calculé : 11,51

C % trouvé : 80,22 C % calculé : 80,00

Ce produit correspond au produit de condensation du nitrile hexylpropiolique avec le bromure d'éthylmagnésium : mais à quel mode de fixation, (I), (II), (III), correspond-il?

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}C\overset{4}{=}C\text{-}C\overset{3}{=}C\overset{2}{=}N\overset{1}{} + C^2H^5\text{-}MgBr =$$

I) Fixation en 1—2

$CH^3(CH^2)^5\text{-}C=C\text{-}C=NH$ (H^2O, C^2H^5) → $CH^3(CH^2)^5\text{-}C=C\text{-}CO\text{-}C^2H^5$

II) Fixation en 1—4

$CH^3(CH^2)^5\text{-}C=C=C=NH$ (H^2O, C^2H^5) → $CH^3(CH^2)^5\text{-}C=C=CO$ (H^2O, C^2H^5) → $CH^3\text{-}(CH^2)^5\text{-}C=CH\text{-}\boxed{COO}H$ (C^2H^5) → $CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=CH^2 + CO^2$

III) Fixation en 3—4

$CH^3(CH^2)^5\text{-}C=CH\text{-}C\text{-}N$ (H^2O, C^2H^5) → $CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=CH^2 + CO$

En vue de déterminer sa constitution nous avons effectué son hydrolyse.

Hydrolyse en solution aqueuse d'acide chlorhydrique dilué :

0,748 gr. de cette substance sont chauffés au bain-marie avec une solution d'acide chlorhydrique n/2 pendant plusieurs heures. Après refroidissement la solution est extraite à l'éther. Celle-ci est séchée à plusieurs reprises sur le sulfate de soude puis évaporée dans un petit ballon préalablement taré. Le résidu qui pesait 0,6284 gr. était redistillé sous un vide de 2 mm. et passait à 110° comme le produit primitif.

Quant aux solutions aqueuses, elles étaient évaporées dans une capsule de platine préalablement tarée: l'augmentation de poids était de 0,028 gr. correspondant à une hydrolyse de 10 p. 100 de la substance.

Hydrolyse en tube scellé :

Nous avons pensé que cette hydrolyse qui était insignifiante dans ces conditions devait se faire beaucoup plus facilement en l'accomplissant en tube scellé. Pour cela dans un tube on ajoute 20 cc. d'acide chlorhydrique n/2 à 0,9918 gr. de ce produit et après y avoir fait le vide on le scelle au chalumeau. Ce tube est alors chauffé à 220° pendant 48 heures.

A l'ouverture du tube on recueille 80 cc. de gaz environ, que l'on analyse. Dans ce but on prélève 37,4 cc. de ce gaz auquel on ajoute 22 cc. d'air pour le diluer. Par barbotage dans la solution de potasse on retrouve 22,8 cc. ce qui correspond à 97,98 p. 100 de gaz carbonique.

On s'est assuré que ce gaz ne contenait pas d'oxyde de carbone en le faisant barboter dans la solution ammoniacale de chlorure cuivreux.

Le produit d'hydrolyse par extraction à l'éther conduit à une solution à peine colorée en rouge qui est séchée à plusieurs reprises sur le sulfate de soude. Par évaporation dans un ballon préalablement taré on obtient un résidu qui pesait 0,8381 gr. Celui-ci distillé sous la pression atmosphérique passait complètement à 160-161°.

Les solutions aqueuses par évaporation dans une capsule de platine préalablement tarée ont abandonné un résidu sec de 0,4184 gr. au lieu de, théoriquement : 0,321 gr.

Cette différence est due à l'attaque des parois intérieures du tube. Pour déterminer la quantité d'azote qui se trouve dans ce résidu, nous avons effectué le dosage suivant :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,9818 dont on prend le $^1/_4$ = 0,2479
Nombre de cc SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 86,7

N % trouvé : 8,14 N % calculé : 8,48

Quant au produit d'hydrolyse obtenu qui distille à 160-161° nous l'avons soumis aux analyses suivantes:

Combustion

Substance : 0,1144 H^2O : 0,1507 CO^2 0,3590

H % trouvé : 14,57 H % calculé : 14,28
C % trouvé : 85,61 C % calculé : 85,71

Ce produit est un carbure qui correspond à celui qui a pour formule :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=CH^2$$

La réaction du bromure d'éthylmagnésium sur le nitrile hexylpropiolique se fait donc suivant les modes de fixation (II) ou (III).

Cependant comme le produit de la réaction jaunit et dégage de l'ammoniaque, nous avons pour cette raison éliminé le mode de formation (III) et nous avons envisagé la formation de céténe-imine selon la réaction suivante :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}\overset{4}{C}\equiv\overset{3}{C}\text{-}\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{N} + C^2H^5\text{-}MgBr \longrightarrow CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=C=C=N\text{-}MgBr$$

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=C=C=N\text{-}MgBr + H^2O \longrightarrow CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=C=C=NH$$

Celle-ci se transposant sous l'action des acides en nitrile éthylénique selon la réaction suivante :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=C=C=NH \longrightarrow CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=CH\text{-}C\equiv N$$

La substance obtenue plus haut par décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne à basse température par le mélange de glace et de chlorure d'ammonium et qui passe sous le vide de 2 mm. à 110° se présente sous forme d'un liquide blanc qui ne tarde pas à jaunir en dégageant de l'ammoniaque. Enfermé en tube scellé il continue à jaunir pour prendre après quelques jours une coloration rouge.

Ce liquide redistillé dans les mêmes conditions passe encore à 110° et il reste dans le ballon une résine rouge qui, soumise à l'analyse, correspond à la céténe-imine polymérisée. Le liquide obtenu par distillation ne tarde pas à jaunir comme précédemment. Son dosage d'azote correspond à : N % = 8,3.

Dans un deuxième essai nous avons décomposé la combinaison azotobromomagnésienne par une solution diluée d'acide chlorhydrique refroidie par de la glace. On extrait le tout à l'éther et la solution jaune obtenue est séchée à plusieurs reprises sur le sulfate de soude. Par évaporation de l'éther dans le vide il reste un résidu qui distille sous un vide de 2 mm. à 110°.

Le liquide obtenu est parfaitement blanc et ne jaunit plus comme celui précédemment obtenu même par conservation à l'air libre.

Le dosage d'azote effectué sur ce corps :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0207

Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 7,4

N % trouvé : 8,29 N % calculé : 8,48

montre qu'on a bien affaire à un isomère du précédent. Nous avons été conduits à admettre que le premier de ces corps qui dégage de l'ammoniaque correspond à la céténe-imine tandis que le deuxième correspondrait au nitrile éthylénique β-alcoylé.

Dans la décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne par l'acide chlorhydrique dilué, il y a d'abord formation de céténe-imine qui en présence d'acide est capable de se tautomériser en nitrile éthylénique β-alcoylé.

Ce qui nous a incité encore à adopter cette formule réside dans les deux observations suivantes que nous avons faites :

Pour vérifier cette transposition, nous avons chauffé à reflux la première de ces substances correspondant à la céténe-imine, avec de l'anhydride acétique pendant quelques heures. Après distillation de l'excès d'anhydride il reste un résidu qu'on redistille sous le vide de 2 mm. On recueille un liquide blanc à 110° qui ne jaunit plus et ne dégage plus d'ammoniaque. Nous avons effectué sur ce corps le dosage suivant :

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0157

Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 5 67

N % trouvé : 8,4 N % calculé : 8,48

qui met bien en évidence la similitude de ce produit avec celui obtenu par décomposition de la combinaison azoto-bromomagnésienne par l'acide-chlorhydrique dilué. Cette expérience semble bien mettre en évidence la tautomérisation possible de la céténe-imine en nitrile éthylénique β-alcoylé.

Afin d'identifier cette céténe-imine nous avons tenté de préparer ses sels (chlorhydrate, oxalate) par la méthode qui nous a servi à faire les sels de cétimines. Mais, malgré différents essais, nous n'avons pu réussir à obtenir ces corps, soit que les céténes-imines ne donnent pas de sels, soit que sous l'action de ces acides, il y ait tautomérisation avant d'y avoir eu combinaison à l'état de sels.

Identification de la résine rouge :

La résine rouge restée dans le ballon après la distillation de la céténe-imine a été soumise à l'analyse:

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance : 0,0230

Nombre de cc³ SO^4H^2 $\frac{n}{60}$: 8,2

N % trouvé : 8,27 N % calculé : 8,48

Ce dosage montre qu'on a bien affaire à la céténe-imine polymérisée :

$$CH^3(CH^2)^5\text{-}C(C^2H^5)=C=C=NH)\ n$$

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude peuvent être résumés ainsi :

I. Nous avons montré que par action du benzonitrile sur l'acétylène dibromomagnésien, sous pression d'acétylène, on obtient une combinaison azotobromomagnésienne correspondant à la réaction d'un seul groupement magnésien de l'acétylène. Ceci nous a permis de préciser que, sous certaines conditions, les dérivés dimagnésiens de l'acétylène peuvent se comporter comme des dérivés monomagnésiens et d'apporter le premier fait expérimental sur une question qui est en discussion depuis plusieurs années.

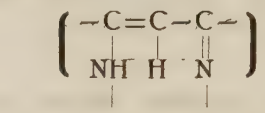
La combinaison azotobromomagnésienne décomposée par l'eau, conduit à l'éthynylphénylcétimine, mais nous n'avons pu isoler ce composé que sous forme d'un polymère de poids moléculaire élevé.

II. L'action du benzonitrile sur les dérivés magnésiens des carbures acétyléniques vrais, tels que le phénylacétylène, donnent lieu à la formation d'un complexe normal qui, traité par l'eau à basse température, conduit à la phényl-phényléthynylcétimine, nous n'avons pu isoler cette base à l'état libre que sous forme de polymère. Nous ferons observer cependant que le degré de polymérisation de ce composé est moins grand que celui de la cétimine à fonction acétylénique vraie précédemment décrite.

III. Les sels de la phényl-phényléthynylcétimine (oxalate et chlorhydrate) nous ont permis de fixer, soit par hydrolyse, soit par condensation avec les amines, la constitution de la base initiale et de montrer que celle-ci correspondait bien à une cétimine acétylénique.

IV. Le chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine est une véritable matière colorante qui teint la laine et la soie à la manière des auramines, mais dont le chromophore joue en même temps le rôle d'auxochrome.

Par condensation de ce chlorhydrate avec les amines primaires aromatiques nous avons observé que le groupement iminogène n'agit pas normalement sur ces amines, mais qu'il y a, en outre, fixation d'une molécule d'amine sur la triple liaison. Nous avons isolé une série d'aniles présentant des colorations très vives qui renferment le chromophore :



V) Nous avons montré que les dérivés organomagnésiens peuvent agir sur les nitriles acétyléniques suivant deux modes différents :

1° Conduire par une réaction normale à la cétimine acétylénique;

2° Additionner le magnésien en conduisant à des nitriles éthyléniques β-alcoylés.

Les nitriles acétyléniques aromatiques donnent lieu à la première réaction, les nitriles acétyléniques aliphatiques à la deuxième.

VI. Par une étude approfondie du mécanisme de la formation des nitriles β-alcoylés nous avons pu montrer que celle-ci était précédée de la formation d'une céténeimine et que les nitriles résultaient de la tautomérisation de cette substance.

SECONDE THESE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

DIVERSES VARIÉTÉS DE SOUFRE LIQUIDE

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 15 septembre 1930
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 25 septembre 1930
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.